Die

Silber-Probirmethode.

Die

Silber-Probirmethode.

Die

Silber-Probirmethode.

Chemisch untersucht

von

G. J. Mulder,
Professor der Chemie an der Universität zu Utrecht.

Aus dem Holländischen übersetzt

von

Dr. Chr. Grimm.

Leipzig
Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber.
1859.

Vorwort des Uebersetzers.

Unter dem vorstehenden Titel übergebe ich dem deutschen Publicum die Uebersetzung von Mulder's »Essayeer-Methode van het Zilver« aus dessen »Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, 1. Deel, 1. Stuk, 1857«, worin er die Resultate einer sorgfältigen Bearbeitung des Gay-Lussac'schen Verfahrens, das Silber auf nassem Wege zu probiren, niedergelegt hat. Die deutsche Ausgabe hat jedoch eine wesentliche Vermehrung und Verbesserung dadurch erhalten, daß der Herr Verfasser so freundlich war, hier und da selbst einige Aenderungen anzugeben, und mir außerdem die Resultate seiner späteren, nach dem Drucke des Originals ausgeführten Untersuchungen im Manuscript zur Benutzung bei der vorliegenden Uebersetzung mitzutheilen. Auf diese Weise ist das 4. Kapitel des 1. Ab-

schnittes ganz neu hinzugekommen, und hat das 2. Kapitel des 2. Abschnittes, in Betreff der bei der Silberprobe zu verwendenden Salpetersäure, eine Erweiterung erfahren.

Daß die Holzschnitte nicht, wie bei dem Originale, auf einer Tafel angehängt, sondern in den Text eingedruckt sind, dürfte zur größeren Bequemlichkeit bei dem Gebrauche des Buches beitragen.

Biebrich a. Rh., im März 1859.

Dr. Chr. Grimm.

Inhaltsverzeichniss.

Zweiter Abschnitt.

Die Methode.

Druckfehler.

Seite 37	Zeile 8 v. o.	lies	wechselseitigen statt immer wieder entstehenden.
„ 45	„ 12 v. o.	„	Zehntelsilberlösung statt Zehntelkochsalzlösung.
„ 89	„ 12 v. u.	„	erhält statt enthält.
„ 148	„ 6 v. u.	„	jedem statt jeder.
„ 153	„ 2 v. o.	„	40 5-Frankenstücke statt 40-Frankenstücke.
„ 183	„ 13 v. o.	„	Grm. statt Thle.
„ 207	„ 10 v. o.	„	65,25 statt 65,3.
„ 246	„ 5 v. u.	„	und statt un-

Die

Silber-Probirmethode.

Einleitung.

In den letzten Tagen der Regierung König Karls des Zehnten von Frankreich machte der berühmte Gay-Lussac den Vorschlag, die bisherige Methode der Silberprüfung mittelst Cupellation durch eine andere zu ersetzen. Man hatte gefunden, daß die Cupellationsmethode selbst in den Händen erfahrener Praktiker keine übereinstimmenden Resultate lieferte, und Fehlerquellen in sich schloß, welche man nicht zu vermeiden wußte. Die neue Methode war eine maaßanalytische. Man löst hiernach eine gewogene Menge des zu untersuchenden, sowie eine gleichfalls gewogene Menge chemisch reinen Silbers in Salpetersäure auf; bereitet sich ferner eine wässerige Kochsalzlösung von bekannter Stärke, und setzt von dieser letzteren so viel zu den Silberlösungen, als in beiden Fällen zur Fällung des Silbers erforderlich ist. Da nun zwischen Kochsalz und salpetersaurem Silberoxyde eine doppelte Zersetzung in der Weise stattfindet, daß man salpetersaures Natron, und für jedes Aequivalent des

zugefügten Kochsalzes ein Aequivalent unlösliches Chlorsilber erhält, so ist man im Stande, aus der Menge der verbrauchten Kochsalzlösung den Feingehalt einer jeden Silberlegirung zu bestimmen. Die reine Silberlösung dient hierauf als Controle für die Richtigkeit des Maaßes, womit der Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung gemessen wurde. Hatte man z. B. 1 Grm. reines Silber und 1 Grm. der Legirung abgewogen, und waren von einer und derselben Kochsalzlösung zur vollständigen Fällung der reinen Silberlösung 1000, zur vollständigen Ausfällung des Silbers der Legirung dagegen nur 900 Raum-Theile verbraucht worden, so verhält sich der Werth der zu untersuchenden Silberlegirung zu dem des reinen Silbers wie 900 : 1000.

Diese ausgezeichnete Methode befriedigte nicht nur, wie dies so häufig geschieht, blos ihren Erfinder, sondern in demselben Grade Alle, welche sie kennen lernten. In kurzer Zeit verdrängte sie die Cupellationsmethode überall, wo es sich um Genauigkeit handelte, und kam immer mehr in Aufnahme. Gay-Lussac beschrieb dieselbe so, wie sie noch überall angewendet wird, in seiner Schrift: »Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide; Paris 1832«, und in der deutschen Bearbeitung von Liebig: „Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, Braunschweig 1833".

Es ist ein glänzender Beweis für die Brauchbarkeit dieser Methode, daß sie in der langen Reihe von Jahren keine Veränderung erfahren hat; noch steht sie als ein Denkmal

da, welches Gay-Lussac seinem eigenen praktischen Talente errichtet hat.

Doch muß man sich wundern, daß dieselbe seit ihrer Entdeckung und allgemeinen Verbreitung nicht öfter und zu wiederholten Malen Gegenstand der Untersuchung gewesen ist. Wenigstens sind keine Resultate solcher Untersuchungen bekannt geworden. Vor allen Dingen muß man wohl bedenken, daß die Wissenschaft seit jener Zeit bedeutende Fortschritte gemacht hat; außerdem hat aber auch Gay-Lussac noch manchen wissenschaftlich-wichtigen Punkt gar nicht aufgeklärt und sogar ganz unerörtert gelassen.

Ohne Zweifel hat Mancher, der diese Methode täglich anwendet, vielerlei schätzbare Beobachtungen gesammelt; allein es sind bis jetzt noch keinerlei Mittheilungen darüber zum allgemeinen Besten bekannt geworden. In den Hand- und Lehrbüchern findet man Nichts als die Principien angegeben, worauf diese Methode beruht. Und doch giebt es gewiß auch hier noch Vieles, was wissenswürdig und wichtig ist, wie überhaupt in Allem, was die Wissenschaft betrifft, wenn man erst einmal tiefer eindringt und die Thatsachen von allen möglichen Seiten beleuchtet.

Es möge mich daher Niemand der Vermessenheit beschuldigen, daß ich, während Andere, die in dieser Methode unendlich mehr Erfahrungen gesammelt haben, schweigen, es wage, dieses Verfahren einer genauen chemischen Untersuchung zu unterwerfen. Man möge mir ferner verzeihen, wenn ich versuche, die mir dabei entgegentretenden eigenthümlichen Erscheinungen aufzuhellen und im Allgemeinen danach

zu streben, das Verfahren von dem Gesichtspunkte aus zu beleuchten, von welchem die heutige Wissenschaft bei Beurtheilung und Würdigung einer solchen Methode ausgehen muß.

Trotzdem daß mein verehrter Freund van Riemsdijk*) mir sein von ihm befolgtes Verfahren mitgetheilt und zur freien Verfügung gestellt hat, fühle ich sehr wohl, wie sehr es mir an den nöthigen Erfahrungen zu einer würdigen Behandlung dieses Gegenstandes fehlt. Es würde mir jedoch zur großen Genugthuung gereichen, wenn er mir das Zeugniß geben könnte, recht viel Brauchbares von ihm gelernt zu haben.

Bei einem Theile der nachfolgenden Untersuchungen unterstützte mich Herr Vlaanderen mit seiner gewöhnlichen Bereitwilligkeit in der Weise, daß wir dieselben gemeinschaftlich ausführten.

Obgleich sich meine Bemerkungen und näheren Erläuterungen nicht auf das Ganze beziehen, so glaubte ich doch die ganze Methode, sowohl in ihrer praktischen Anwendung, als nach ihrer wissenschaftlichen Seite hin durcharbeiten zu müssen.

Was ihre praktische Ausführung betrifft, so werde ich insbesondere mittheilen, was ich, sowohl zur Erreichung der nöthigen Genauigkeit, als auch zur bequemen Ausführung, für zweckmäßig befunden habe. Ich habe die Apparate nach meiner eigenen Erfahrung abgeändert, und werde die angebrachten Veränderungen rechtfertigen, ohne deshalb

*) Freiherr A. W. G. van Riemsdijk ist Mitglied des Königl. Holländischen Münzcollegiums. Anmerkung des Uebersetzers.

Jemand die Ueberzeugung aufdringen zu wollen, daß mein Apparat besser sei.

Daß man genaue Resultate damit erzielt, werden die Beispiele zur Genüge lehren; daß er einfach ist, geht daraus hervor, daß man ihn sich selbst aus dem in jedem chemischen Laboratorium vorhandenen Materiale zusammensetzen kann.

Die Waage ist das Einzige, was man aus einer anderen Quelle beziehen muß; und gerade sie ist es, welche, selbst bei einer Empfindlichkeit von $\frac{1}{20}$ Milligr., es unmöglich macht, die Genauigkeit so weit zu treiben, als es im andern Falle möglich sein würde.

Die Methode selbst gestattet ohne Schwierigkeit, den Silbergehalt, bei Anwendung von 1 Gramm Silber, auf $\frac{1}{20}$ Milligr. genau zu bestimmen.

Ich theile das Ganze ein in

I. Die chemische Untersuchung und
II. Die Methode.

Es mag gleich hier erwähnt werden, daß man bei der Silberprobe unter normaler Kochsalzlösung eine Auflösung von Kochsalz in Wasser versteht, welche in 100 CC. bei 15° C. 0,54141 Grm. Kochsalz enthält, gerade die Menge, welche zur Fällung von 1 Grm. reinem Silber erforderlich ist. Eine Zehntelkochsalzlösung bedeutet eine Flüssigkeit, welche auf 1 Thl. der normalen Kochsalzlösung mit 9 Thln. Wasser verdünnt ist. Eine Zehntelsilberlösung endlich heißt eine Auflösung von 1 Grm. reinem Silber in Salpetersäure, welche bei

15° C. mit 1 Liter Wasser von derselben Temperatur verdünnt ist.

Die Zehntelkochsalzlösung und Zehntelsilberlösung besitzen in demselben Volumen gleiche Stärke; denn 1 CC. Zehntelkochsalzlösung schlägt 1 Milligr. Silber nieder, und 1 CC. der Zehntelsilberlösung enthält auch 1 Milligr. reines Silber.

Erster Abschnitt.

Die chemische Untersuchung.

Erstes Kapitel.

Feste Körper in Flüssigkeiten.

Um eine tiefere Einsicht in die Methode der Silberbestimmung zu erlangen, wonach man durch Kochsalz aus einer Lösung des Silbers in Salpetersäure Chlorsilber niederschlägt, müssen wir uns zuvörderst über den Vorgang Rechenschaft geben, welcher stattfindet, wenn verschiedene Stoffe in einer Flüssigkeit mit einander in Berührung treten. Es ist sehr leicht gesagt: „das Kochsalz veranlaßt in der Lösung des salpetersauren Silberoxydes die Bildung von Chlorsilber, während gleichzeitig salpetersaures Natron entsteht. Das Erstere ist unlöslich und wird niedergeschlagen; das salpetersaure Natron dagegen bleibt in Lösung." Es bedarf jedoch keines Beweises, daß der Vorgang nicht ganz so einfach ist. Wenn es auch ganz richtig ist, daß darin allerdings das Wesen dieser Wechselzersetzung ausgesprochen ist, so beschränkt sich der ganze Proceß doch keineswegs auf diese Zersetzung allein.

Ganz unabhängig von dem eigentlich chemischen Vorgange, machen sich in den Wirkungen, welche zwischen festen Stoffen, die in Flüssigkeiten suspendirt sind, stattfinden, sowie auch in vielen andern Fällen sogenannte physikalische Einflüsse geltend. Diese spielen dabei bisweilen eine so wichtige Rolle, daß Berthollet in seinem »Essai de Statique Chimique«, 1803, dieselben in den Vordergrund stellen zu müssen glaubte.

In der That sind diese Einflüsse von hoher Bedeutung, obgleich unsere Kenntniß derselben noch sehr unvollkommen und ungeordnet ist, und die Gesetze, nach denen sie wirken, noch nicht erforscht sind.

Aber sollen wir sie deshalb als nicht bestehend zur Seite schieben oder als von keinem oder nur unbedeutendem Einflusse geringschätzen?

Schon das Bedürfniß, die größtmögliche Genauigkeit zu erreichen, nöthigt den, der die Chemie blos als praktische Wissenschaft gebraucht, zur Beachtung aller Einflüsse, ohne sich darum zu kümmern, ob sie chemische oder physikalische Einflüsse heißen. Der Mann der Wissenschaft seinerseits bemächtigt sich der Resultate der angewandten Chemie, um eine tiefere Einsicht in das Wesen der Wissenschaft selbst zu erlangen; denn häufig liegen in den Erfahrungen der praktischen Chemie reiche Schätze verborgen, aus welchen für die reine Wissenschaft bedeutende Vortheile durch Erweiterung des Kreises positiver Kenntnisse erwachsen können.

Die Fällung des Silbers durch Kochsalz bietet bei genauerem Studium der dabei stattfindenden Vorgänge Erscheinungen dar, die aufmerksam beobachtet zu werden ver-

dienen. Obgleich es noch nicht gelungen ist, sie in jeder Hinsicht auf ihren wahren Grund zurückzuführen, so müssen doch die Ursachen, denen sie ihr Entstehen verdanken, den Eigenschaften mancher andern bei diesem Vorgange thätigen Stoffe ebenbürtig zur Seite gestellt werden. Es scheint mir daher zweckmäßig, diese Erscheinungen am Anfange unserer Untersuchung unter einen allgemeinen Gesichtspunkt zusammenzufassen, oder wenigstens nachzuweisen, daß ein Zusammenhang wirklich besteht, und auf diese Weise den Kreis unserer Vorstellungen über die bei der Silberprobe uns entgegentretenden Erscheinungen zu erweitern.

Zuerst will ich den Zustand näher ins Auge fassen, worin sich von einander verschiedene feste Stoffe befinden, wenn sie in einer Lösung mit einander in inniger Berührung sind. Ich setze dabei voraus, daß es Stoffe sind, welche im Allgemeinen eine chemische Wirkung aufeinander ausüben, und die entweder gar nicht oder nur in geringem Grade bei ihrer gegenseitigen Einwirkung durch die sogenannten physikalischen Ursachen unterstützt werden.

In vielen Fällen läßt sich nachweisen, daß die Auflösung eines Stoffes a auf das chemische Verhalten zweier andern, in derselben Lösung befindlichen Stoffe b und c einen sehr bedeutenden Einfluß ausüben kann. Ein einfaches Beispiel der Art führt Vauquelin an (Ann. de chimie et phys. T. 12). Er bereitete sich eine vollständig gesättigte wässerige Lösung eines Salzes a, löste darin ein Salz b auf, und war nun im Stande, wieder eine neue Menge des Salzes a in dieser Flüssigkeit aufzulösen. Der Grad der Löslichkeit von a war zuerst abhängig von der

Wechselwirkung zwischen a und dem Wasser; allein durch die Gegenwart von b wurde eine weitere Menge von a disponirt, in Lösung zu gehen.

In diesem Beispiele ist natürlich vorausgesetzt, daß die Salze nicht chemisch auf einander wirken. Es folgt also daraus, daß zwei in Lösung befindliche Salze, welche keine chemische Wirkung auf einander ausüben, das Vermögen besitzen, ihre Löslichkeit gegenseitig zu erhöhen.

Ebenso wie die physikalische Theilbarkeit fester Körper ohne Grenzen ist, so giebt es auch keinen festen Körper, welcher absolut unlöslich wäre, weil er sich eben in unendlich kleine Theilchen zerlegen läßt. Was man in der Chemie unlöslich nennt, ist weit davon entfernt, es wirklich zu sein. Daß sich der schwefelsaure Baryt in Wasser, die Zinnsäure in verdünnter Salpetersäure, der kohlensaure Kalk in kohlensäurefreiem Wasser u. s. w. auflösen, läßt sich mit leichter Mühe darthun.

Wenn das Wasser im Stande ist, von allen Körpern im fein vertheilten Zustande Etwas aufzulösen, und wenn, wie aus dem Beispiele von Vauquelin hervorgeht, die Löslichkeit eines Salzes durch die Gegenwart eines andern Salzes bedeutend erhöht wird, dann muß auch der Fall vielfach vorkommen, daß ein in Wasser sogenannter unlöslicher Körper durch einen andern löslichen in merklichem Grade in Auflösung gebracht, oder, wenn er anders fällbar ist, in Auflösung gehalten werden kann.

Das chemische Verhalten wird also hier durch eine einfache Auflösung modificirt; denn der Körper, den wir blos im unlöslichen Zustande kennen, bleibt gelöst und zeigt sich

uns in einem Zustande, welcher von dem für denselben charakteristischen Verhalten ganz und gar abweicht.

Als Beispiel der Einwirkung sogenannter physikalischer Einflüsse auf den chemischen Charakter der Stoffe mag die zwischen den wässerigen Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium stattfindende Wechselwirkung dienen. Aus der gemischten Lösung scheiden sich, je nach der Verschiedenheit der Temperatur, ganz verschiedene Krystallisationen aus. So erhält man bei gewöhnlicher Temperatur aus einer solchen Lösung Krystalle von schwefelsaurem Natron, während das Chlormagnesium in Lösung bleibt; bei erhöhter Temperatur erhält man umgekehrt Krystalle von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz, während bei Siedhitze endlich die Abscheidung eines Doppelsalzes von schwefelsaurer Magnesia mit schwefelsaurem Natron stattfindet. Hierauf gründet sich das Verfahren Balards, aus dem Meerwasser durch ferneres Abkühlen der Mutterlauge von den Kochsalzkrystallen schwefelsaures Natron zu gewinnen (Regnault: Cours élément. de Chimie p. 577).

Ueberläßt man eine wässerige Lösung aus gleichen Theilen schwefelsaurem Kali und Chlormagnesium der Krystallisation, so erhält man zuerst Krystalle von schwefelsaurem Kali; hierauf krystallisirt ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia, etwas später Chlormagnesium und endlich schwefelsaure Magnesia aus (Berthollet, Stat. Chim. T. 1, p. 100). Ganz dieselbe Reihenfolge in der Ausscheidung von Kali= und Magnesiasalzen beobachtet man beim Verdampfen des Meerwassers.

Es giebt Beispiele in Menge von dem Löslichwerden sonst

unlöslicher Salze, wenn gleichzeitig noch andere Salze in der Flüssigkeit vorhanden sind. Zwei Lösungen, von denen die eine 1 Proc. kohlensaures Natron, die andere 1 Proc. schwefelsaure Magnesia enthält, liefern keinen Niederschlag; enthalten die Lösungen aber $1\frac{1}{2}$ — 2 Proc. der genannten Salze, so beobachtet man nunmehr eine Fällung. Die hierbei gebildete Magnesia alba bleibt schon in 200 Thln. Wasser gelöst, während sie 2500 Thle. reines Wasser zu ihrer Lösung erfordert (Fyfe). Vermischt man zwei Lösungen, wovon die eine auf 100 Thle. Wasser $7\frac{1}{3}$ Thl. Chlorcalcium, die andere auf 100 Thle. Wasser $7\frac{1}{8}$ Thle. schwefelsaure Magnesia enthält, so entsteht in diesen 200 Thln. Wasser kein Niederschlag, während doch 1 Thl. schwefelsaurer Kalk, nach Anthon, 438 Thle. Wasser zu seiner Lösung erfordert, und in diesem Falle 5,75 Thle. dieses Salzes gebildet wurden (Brandes in Schweiggers Journal N. R. Bd. 13, S. 158).

Versetzt man die Lösung eines Strontiansalzes mit einer Gypslösung, so entsteht schwefelsaurer Strontian. Dieser Niederschlag löst sich auf Zusatz von Kochsalz allmälig auf; ein Verhalten, welches der schwefelsaure Baryt nicht zeigt. Das Kochsalz löst demnach schwefelsauren Strontian auf.

Gyps, welcher sich, nach Anthon, in 438 Thln. Wasser löst, wird schon von 122 Thln. einer gesättigten Kochsalzlösung aufgenommen. In dem Steinsalz findet sich sehr häufig Gyps.

Der Gyps löst sich ferner in essigsaurem Natron, ohne daß man auch hier die Bildung eines eigentlichen Doppelsalzes annehmen könnte. Vermischt man hinlänglich con-

centrirte Lösungen von schwefelsaurem Natron und essig-saurem Kalk, theilt die Flüssigkeit in zwei Theile und versetzt die eine Hälfte mit Kochsalzlösung, so wird dieselbe vollständig klar, während die andere durch ausgeschiedenen schwefelsauren Kalk dauernd getrübt bleibt.

Durch Kohlensäure milchig gewordenes Kalkwasser wird, nach Guyton, hell, sobald man eine Auflösung von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali hinzufügt (Berthollet, Stat. Chim. T. 1, p. 103).

Eisenoxydsalze werden durch kohlensaure und kaustische Alkalien niedergeschlagen; die gleichzeitige Gegenwart von Weinsteinsäure verhindert jedoch die Fällung. Zucker wirkt ebenso. Nimmt man nun auch im ersten Falle an, was jedoch nach den allgemeinen Grundsätzen der Chemie nicht statthaft ist, daß das gebildete weinsteinsaure Eisenoxyd durch kaustische oder kohlensaure Alkalien nicht zersetzt würde, so ist doch das Verhalten des Zuckers, welcher gleichfalls die Fällung des Eisenoxydes verhindert, jedenfalls nach chemischen Grundsätzen als abnorm zu bezeichnen. Mit den Kupferoxydsalzen verhält es sich ganz ebenso.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Oxalsäure gegen Eisenoxydsalze und gelbes Blutlaugensalz. Bei Gegenwart desselben wird zwar auch Berlinerblau gebildet, aber nicht niedergeschlagen; es bleibt vielmehr gelöst (blaue Dinte).

Es kann in diesem Falle von einer eigentlich chemischen Wirkung der Oxalsäure gar nicht die Rede sein, da die neue Verbindung in der That gebildet wird, aber in Lösung bleibt.

Wir haben also hier eine Reihe von Beispielen für das, was man unter der physikalischen Kraft versteht, einer Kraft,

welche ihren Einfluß auf die chemische Bildung von Körpern geltend macht. Denn daß sich diese Stoffe nicht als solche in der Auflösung befinden, wenn sie ihrer Natur nach schon längst niedergeschlagen sein müßten, liegt außer allem Zweifel.

Die Vorstellung, welche wir uns noch heute nach dem Vorgange Berthollet's über diese Erscheinungen bilden, ist in kurzen Worten folgende.

Wenn sich zwei Salze in einer Auflösung wechselseitig zersetzen, so entstehen nicht zwei, sondern vier Salze. Diese bleiben so lange in größerer oder geringerer Menge bestehen, bis sämmtliche hierbei thätige chemische und physikalische Wirkungen ins Gleichgewicht gekommen sind. Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia, so enthält die gemischte Lösung, außer den zwei genannten, noch zwei andere Salze, nämlich schwefelsauren Kalk und Chlormagnesium. — Die etwaige Entstehung eines Niederschlages ist keineswegs durch die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit eines der Salze, hier z. B. des Gypses, in Wasser bedingt, indem kein reines Wasser vorhanden ist; sie wird vielmehr nur dann stattfinden können, wenn jenes Salz in dem vorhandenen Salzgemenge unlöslich ist. Löst sich jener Körper gar nicht darin auf, so wird er vollständig niedergeschlagen; ist er wenig löslich darin, so wird er zum größten Theile gefällt; löst er sich aber sehr leicht darin auf, so entsteht entweder gar keine, oder nur eine sehr unbedeutende Fällung.

Ein recht schlagendes Beispiel bieten uns für diesen Fall schwefelsaures Kali und Chlorcalcium. Der beim Ver-

mischen beider Salzlösungen entstehende Niederschlag ist viel geringer, als er nach Verhältniß der Löslichkeit des Gypses in Wasser sein müßte.

Was von den vier Salzen (schwefelsaures Kali, Chlorcalcium, schwefelsaurer Kalk und Chlorkalium) in Lösung bleibt, befindet sich in dem Zustande eines physikalisch-chemischen Gleichgewichtes.

Ueberall nun, wo wir es mit Salzen oder im Allgemeinen mit verschiedenartigen Körpern zu thun haben, die sich nebeneinander in einer Lösung befinden, treffen wir auch mehr oder weniger auf solche Einflüsse, die soeben an einigen Beispielen näher erörtert worden sind. Die Silberprobe auf nassem Wege ist allein für Denjenigen davon ausgenommen, welcher das Chlorsilber für absolut unlöslich hält, und den hohen Werth dessen geringachtet, was Berthollet's Meisterhand darüber aufgezeichnet hat.

Wer dagegen durchdrungen ist von der Wahrheit, daß die Gegenwart vielleicht eines jeden Körpers, ganz gewiß aber wenigstens vieler derselben, einen Einfluß auf die chemische Abscheidung eines Stoffes ausüben kann, wird auf das Genaueste untersuchen, ob ein solcher Einfluß vorhanden, und von welcher Bedeutung er in jedem einzelnen Falle ist.

Bei der Silberprobe, insofern man es mit chemisch reinem Silber zu thun hat, kann schon die Gegenwart derjenigen Stoffe, welche dabei nicht vermieden werden können, und die keine chemische Wirkung auszuüben scheinen, von Erheblichkeit sein. Hat man es dagegen nicht mit chemisch reinem Silber zu thun, so kann die Anwesenheit jener Sub-

stanzen von so erhöhter Bedeutung werden, daß sie sogar auf das Resultat der Probe störend einzuwirken vermag.

Die Untersuchung über die Rolle, welche jene Stoffe spielen, bildet den Hauptinhalt des ersten Abschnittes dieser Abhandlung.

Zweites Kapitel.

Das Chlorsilber.

Grade die Entstehung des Chlorsilbers ist es, um die es sich bei der Silberprobe auf nassem Wege handelt. Wenn es auch meine Absicht nicht sein kann, hier die allgemein bekannten Eigenschaften jener Substanz zu wiederholen, so müssen wir doch auf einige derselben näher eingehen, um den ganzen Proceß der Silberprobe auf nassem Wege, sowie Alles, was irgendwie einen Einfluß darauf ausüben kann, genau kennen zu lernen.

Aus der Lösung eines Silbersalzes schlagen Chlorwasserstoffsäure oder lösliche Chloride weißes Chlorsilber in Form eines sogenannten käsigen Niederschlages nieder. Dieser bildet locker zusammenhängende Flocken, welche beim Schütteln die kleinsten Partikelchen von Chlorsilber aufnehmen und das Hellwerden der darüberstehenden Flüssigkeit veranlassen. Durch Erwärmen erreicht man dasselbe.

Nur wenige Körper, außer dem Chlorsilber, liefern einen Niederschlag von so schwammiger Beschaffenheit. Die dicken Flocken behalten ihren Zusammenhang selbst bei heftiger Bewegung und erlangen ihn sogar wieder, wenn er

durch Umrühren zerstört worden war. Diese Schwämmchen nehmen die kleineren, noch in der Flüssigkeit suspendirten Theilchen beim Umschütteln auf, ähnlich wie die Flocken von coagulirtem Eiweiß die festen Theilchen aus einer trüben Flüssigkeit aufnehmen. Durch Erwärmen wird die Masse in Bewegung versetzt, und Alles, was eine Bewegung in derselben hervorruft, bringt die feineren Theilchen in Berührung mit den größeren Flocken, von denen sie alsdann aufgenommen werden. Eine Folge davon ist das Hellwerden der Flüssigkeit.

Durch das Schütteln erlangt jedoch die Flüssigkeit nicht immer einen gleichen Grad von Helligkeit; man hat es aber ganz in der Hand, in jedem Falle eine vollständig klare Flüssigkeit zu erhalten. Läßt man bei dem ersten Zusatze der Kochsalzlösung zu dem salpetersauren Silberoxyde noch einen Theil des Silbers in Auflösung, so bilden sich größere Flocken, welche nach dem Schütteln im Stande sind, die kleineren, durch neu hinzugefügte Kochsalzlösung entstandenen Theile beim Schütteln in sich aufzunehmen. Man erhält auf diese Weise stets eine helle Flüssigkeit. Ich komme in der Folge auf diese für die Silberprobe sehr wichtige Thatsache noch ausführlicher zurück.

Unter dem Einflusse des Lichtes färbt sich das Chlorsilber sehr rasch violett und endlich schwarz, unter Entwicklung einer geringen Menge Chlor. Nach Pohl (Jahresb. von Liebig u. Kopp. 1851. S. 369) färbt sich Chlorsilber, welches bei 60 — 80° C. gefällt ist, selbst nach Verlauf einiger Tage nicht, wenn es bei dieser Temperatur in der Flüssigkeit verbleibt. Gefärbtes Chlorsilber soll, nach

ihm, durch Erwärmen, wenn auch nicht grade wieder ganz weiß, so doch wieder weißer werden. Ich habe dies nicht beobachtet.

Wittstein (Repert. f. d. Pharm., Bd. 36, S. 170) nimmt in dem durch das Licht gefärbten Chlorsilber eine niedrigere Chlorstufe des Silbers, ein Silberchlorür, $Ag_2 Cl$, an. Dieses soll, nach ihm, von Salpetersäure nicht angegriffen, von Ammoniak aber in Chlorsilber, welches sich darin auflöst, und metallisches Silber zerlegt werden, welches ungelöst bleibt. Dumas bemerkt sehr richtig (Chim. appl. aux arts, T. 3, p. 653), daß die Menge des gebildeten Chlorürs, sowie auch die des freiwerdenden Chlors sehr klein sei. Nach Rose (Ausführliches Handbuch der analyt. Chemie, Bd. 2, S. 200) kann man selbst durch eine empfindliche Waage keinen Unterschied des Gewichtes zwischen weißem und gefärbtem Chlorsilber nachweisen.

Eine Lösung von 1 Grm. reinen Silbers in Salpetersäure wurde durch eine zur Erreichung des später zu erwähnenden neutralen Punktes grade hinreichende Menge Kochsalzlösung niedergeschlagen, so daß also die Flüssigkeit weder einen Ueberschuß von Silber, noch von Kochsalz enthielt. Hierauf wurde die Flasche sammt Inhalt, unter öfterem Umschütteln, der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt, um eine möglichst vollständige Färbung aller Chlorsilberpartikelchen zu erzielen. Ich fand hierbei nicht mehr freies Chlor in der Flüssigkeit, als zur Sättigung von 6,25 Milligrm. Silber erforderlich ist. 1 Grm. Silber liefert 1,33 Grm. Chlorsilber. Die zur Sättigung des freigewordenen Chlors erforderlich gewesenen 6,25 Milligr.

Silber entsprechen daher nur einer Menge von 2,06 Milligr. Chlor. Wäre dagegen blos Silberchlorür gebildet worden, so hätte die Hälfte von 0,33 Grm. d. i. 0,165 Grm. Chlor frei werden müssen. In meinem Versuche betrug die Menge des freigewordenen Chlors nur $1/_{80}$ des ganzen Chlorgehaltes in dem Chlorsilber.

Dieser Unterschied läßt sich allerdings durch die Waage nachweisen und Rose's Behauptung ist daher unrichtig.

Der hierbei entstandene violette Körper ist ein Gemenge. Ein Theil desselben löst sich sehr leicht in Ammoniakflüssigkeit, während ein anderer durch Ammoniak zerlegt wird und sich theilweise als metallisches Pulver zu Boden setzt.

Ferner wurde Chlorsilber, welches durch Fällen von salpetersaurem Silberoxyd mittelst Kochsalzlösung erhalten und einige Zeit dem Lichte ausgesetzt gewesen war, von der darüberstehenden Flüssigkeit befreit und mit Ammoniakflüssigkeit übergossen. Hierin löste sich fast die ganze Masse, bis auf einen kleinen Antheil, welcher selbst nach Behandlung mit einem Ueberschusse von concentrirtem Ammoniak unlöslich zurückblieb. Dieser Rückstand hatte die Farbe eines sehr feinen Pulvers von metallischem Silber, wie man es z. B. durch Behandlung einer Silberlösung mit Ameisensäure erhält. Violett war es durchaus nicht, und es kann daher auch die Farbe des gefärbten Chlorsilbers diesem Körper nicht zugeschrieben werden.

Die in Ammoniak unlöslichen metallischen Theilchen sind von verschiedener Größe; nur wenige sind groß genug, um auf einem Filter zurückgehalten zu werden. Sie lösen sich in Salpetersäure, und ihre Lösung wird durch Kochsalz

niedergeschlagen. Hieraus erkennt man, daß sie wirklich metallisches Silber sind.

Die violetten Flocken des Chlorsilbers lösen sich, mit Zurücklassung dieses metallischen Silbers, in wässerigem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus welcher sich nach dem Sättigen mit Salpetersäure reines, weißes Chlorsilber niederschlägt. Die violette Farbe ist völlig verschwunden.

Diese Erscheinung läßt sich folgendermaßen erklären. Durch Einwirkung des Lichtes bildet sich aus dem Chlorsilber in der That etwas Chlorür, welches eine violette Farbe besitzt. Bei Behandlung des letzteren mit Ammoniak löst es sich vollkommen farblos auf, unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Silberchlorür zersetzt sich also in Chlorsilber und metallisches Silber; $Ag_2\,Cl$ giebt $Ag\,Cl + Ag$. Ersteres löst sich in dem Ammoniak auf und kann sofort durch Salpetersäure wieder als weißes Chlorsilber niedergeschlagen werden. Das metallische Silber läßt sich durch Salpetersäure auflösen.

Die Beobachtung Wittstein's ist also richtig.

Salpetersäure ist selbst beim Erwärmen nicht im Stande, die violette Farbe des Chlorsilbers in die weiße überzuführen; Chlorwasser dagegen bewirkt diese Veränderung augenblicklich.

Der Grund, weshalb das Chlorsilber, welches durch Einwirkung des Lichtes so leicht eine partielle Zersetzung in Chlorür erleidet, nicht vollständig in diesen Körper verwandelt wird, liegt eben grade in der Anwesenheit des freigewordenen Chlors. Ein Ueberschuß dieses letzteren ver-

hindert die Entstehung des violetten Körpers vollständig; eine geringe Menge desselben hemmt seine fernere Bildung augenblicklich. Auch hierin sehen wir ein wichtiges Beispiel von dem Einflusse der Quantitäten auf den Chemismus.

Fände auch eine Veränderung des Chlorsilbers unter dem Einflusse des Lichtes in noch viel geringerem Grade statt, als es in der That der Fall ist; wäre die Menge des dabei entbundenen Chlors auch noch viel geringer, so liegt es doch auf der Hand, daß die Silberprobe ungenau ausfallen muß, sobald man nur die geringste Färbung des Chlorsilbers dabei stattfinden läßt. Aus diesem Grunde sind alle dabei zu gebrauchenden Flaschen mit inwendig geschwärzten Metallhüllen umgeben, und aus demselben Grunde nimmt man die ganze Untersuchung an einem Orte vor, wo die Flaschen vor dem Zutritte des Lichtes geschützt sind. Man gestattet dem Lichte nur in dem Augenblicke Zutritt, wo man Etwas beobachten will. Und selbst dann setzt man das Chlorsilber nicht dem Lichte aus, sondern läßt die Flasche in ihrer Umhüllung und hebt sie nur so weit heraus, daß der obere Theil der Flüssigkeit sichtbar wird. — Bei dem Umschütteln der Flaschen in den Hüllen bedeckt man den Hals derselben, etwa mit einer doppelten Mütze von schwarzem Linnen, damit während des Umschüttelns kein Chlorsilberpartikelchen dem Lichte ausgesetzt wird.

Daß die Bildung des violetten Körpers aus dem Chlorsilber unter Entweichung von Chlor stattfindet, erhellt daraus, daß das Chlorsilber in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche, ohne seine Farbe zu verändern, dem Lichte ausgesetzt werden kann.

Dieselbe Veränderung, wie unter Einwirkung des Lichtes, erleidet das Chlorsilber auch beim Erhitzen im trocknen Zustande. Hierbei schmilzt dasselbe und verliert gleichfalls eine geringe Menge Chlor. Daher fallen dann auch alle auf diese Weise ausgeführten Silber- oder Chlorbestimmungen etwas zu niedrig aus. Das anfänglich weiße Chlorsilber färbt sich dabei um so intensiver, je mehr Chlor ausgetrieben wird.

In Wasser ist das Chlorsilber in hohem Grade unlöslich. Verdünnt man eine Lösung von $1/5$ Milligr. Silber mit 200 CC. = 200,000 Milligr. reinem Wasser und setzt eine äquivalente Menge Kochsalz hinzu, so beobachtet man deutlich die Entstehung einer bläulichen milchigen Trübung. Es läßt sich demnach $\frac{1}{1000000}$ Silber in wässeriger Lösung in Form von Chlorsilber erkennen. Diese Eigenschaft des Chlorsilbers ist für die Silberprobe auf nassem Wege eine der wichtigsten. Dazu, einen Niederschlag deutlich zu unterscheiden, ist indessen die vierfache Menge Silber erforderlich.

Auf Zusatz von Salpetersäure erfolgt keine Verminderung der milchigen Trübung oder des Niederschlages. Verdünnte Salpetersäure erhöht demnach die Löslichkeit des Chlorsilbers nicht. Auch dieser Umstand ist für uns von Wichtigkeit.

In starker Salpetersäure ist das Chlorsilber, wenn auch nur in geringem Grade, löslich. Versetzt man $1/20$ Milligr. Silber mit 50 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht und einer dem ersteren äquivalenten Menge Kochsalz (siehe den Tropfapparat im zweiten Abschnitt), so verschwindet der zeitweilig gebildete Niederschlag von Chlorsilber.

In dieser Salpetersäure kann sowohl salpetersaures Silberoxyd als auch Kochsalz Spuren von Niederschlägen hervorbringen.

Man kann annehmen, daß das Chlorsilber in Wasser und in verdünnter Salpetersäure fast in gleichem Grade unlöslich ist. $\frac{1}{2000000}$ Silber läßt sich weder in dem einen noch in dem andern Falle mehr entdecken, während man $\frac{1}{1000000}$ in beiden Fällen nachweisen kann. Bei der Silberprobe übt daher weder Wasser noch verdünnte Salpetersäure einen störenden Einfluß aus. Allein es handelt sich bei der Silberprobe nicht blos um die bedeutende Schwerlöslichkeit des Chlorsilbers, sondern es kommt auch dabei noch in Betracht, bis zu welcher Verdünnung man noch einen Niederschlag unterscheiden kann. Was diesen Punkt betrifft, so kann man ohne Uebertreibung eine 200000fache Verdünnung als Grenze annehmen.

In Chlorwasserstoffsäure ist das Chlorsilber mehr oder weniger löslich. Fügt man zu dem in Wasser befindlichen Niederschlage, welcher $\frac{1}{1000000}$ Silber in Form von Chlorsilber suspendirt enthält, Chlorwasserstoffsäure, so verschwindet die milchige Trübung vollständig. Die Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlorwasserstoffsäure nimmt bei steigender Temperatur zu, so daß von starker siedender Salzsäure eine hinreichende Menge Chlorsilber aufgenommen wird, um sich bei langsamer Abkühlung in Octaëdern abzuscheiden, deren Menge sich beim Verdampfen noch vermehrt. Nach Pierre (Journ. de pharm. 3^{e} série, T. 12, p. 237) löst sich 1 Thl. Chlorsilber in 200 Thln. starker

und in 600 Thln. mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnter Chlorwasserstoffsäure.

Es ist daher befremdend, daß Otto (Ausführl. Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 2, Abtheil. 2, S. 747) zur Bestimmung des Silbers empfiehlt, das Chlorsilber in der Wärme durch Chlorwasserstoffsäure zu fällen. Er spricht sogar davon, sehr heiß zu fällen, damit man beim Umschütteln eine so klare Flüssigkeit erhält, daß man decantiren kann. Auf diese Weise verliert man sehr wägbare Mengen von Chlorsilber. Besser ist der Vorschlag von Rose (Ausf. Handb. der analyt. Chem. Bd. 2, S. 199), das Ganze nach dem Erwärmen 12 Stunden stehen zu lassen, die Flüssigkeit alsdann abzugießen, und nun das von der auflösenden Flüssigkeit befreite Chlorsilber mit heißem Wasser auszuwaschen.

Für die gewöhnlichen Fälle in der analytischen Chemie mag es wohl richtig sein, daß die Lösung des Chlorsilbers in Chlorwasserstoffsäure bei der Verdünnung mit Wasser ersteres niederfallen läßt; indessen ist doch eine sehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure schon im Stande, Chlorsilber im feinvertheilten Zustande in merklicher Menge aufzulösen.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich das Chlorsilber nicht mehr, als in verdünnter Salpetersäure. Man kann daher, von diesem Gesichtspunkte ausgehend, zur Auflösung des Silbers für die Silberprobe ebensogut Schwefelsäure wie Salpetersäure anwenden.

In einer Auflösung von Weinsteinsäure löst sich das Chlorsilber beim Erwärmen merklich auf, so daß selbst ein bei gewöhnlicher Temperatur deutlich sichtbarer Niederschlag

in der Siedehitze ganz verschwindet, beim Erkalten aber wieder zum Vorschein kommt.

Das Chlorsilber löst sich in allen in Wasser auflöslichen Chlormetallen. In 1 CC. einer concentrirten wässerigen Chlorzinklösung kann sich bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 1 Milligr. Silber aufgelöst erhalten, ohne die geringste Trübung zu veranlassen. Beim Verdünnen mit Wasser tritt zuletzt der Niederschlag von Chlorsilber hervor.

Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlorstrontium und Chlorbaryum lösen sämmtlich etwas Chlorsilber auf. Die Löslichkeit des letzteren ist in höherer Temperatur noch bedeutender. Beim Erkalten scheiden sich Doppelverbindungen von Chlorsilber und einem der genannten Chlormetalle in Würfeln aus *).

Auch Chlormagnesium, Chlorammonium und Quecksilberchlorid lösen etwas Chlorsilber auf; das letztere am wenigsten.

Die erwähnten Doppelchlorüre können aber nicht bei

*) Wegen der Löslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalz oder anderen Chlorverbindungen der Alkalimetalle empfiehlt Rose (Analyt. Chem. Bd. II, S. 198), wenn ihre Gegenwart überhaupt oder ein gewisser Ueberschuß derselben nicht zu vermeiden ist, die von dem Chlorsilber getrennte Lösung fast bis zur Trockene zu verdampfen und darauf mit Salpetersäure zu übergießen, wodurch das Chloralkalimetall in salpetersaures Salz verwandelt wird. Durch Erwärmen befördert man alsdann die Abscheidung der geringen Menge Chlorsilbers. Dieses Verfahren führt allerdings einigermaßen zum Ziele; allein eine vollständige Abscheidung des Chlorsilbers wird damit nicht erreicht. Zwar ist das letztere in dem gebildeten Salpetersäuresalz weniger löslich, als in einem Ueberschusse, z. B. von Chlornatrium; allein die große Menge des möglicherweise nunmehr in der Flüssigkeit vorhandenen salpetersauren Natrons hält wägbare Mengen von Chlorsilber in Lösung.

Gegenwart freier Salpetersäure bestehen; man hat daher bei der Silberprobe die Bildung der Doppelverbindung von Chlorsilber-Chlornatrium nicht zu befürchten.

Das Chlorsilber löst sich ferner in den salpetersauren Salzen von Natron, Kali, Kalk, Magnesia und Ammoniumoxyd. Zwar ist bei gewöhnlicher Temperatur die Auflöslichkeit nicht bedeutend, sie nimmt aber beim Erwärmen in solchem Grade zu, daß in höherer Temperatur vollkommen klare Lösungen beim Erkalten durch ausgeschiedenes Chlorsilber sehr stark getrübt werden.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron wird uns grade zur Erklärung einer auf die Silberprobe sehr einflußreichen Erscheinung dienen.

Aetzkali und Aetznatron, sowie die kohlensauren Salze beider zersetzen das Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Kochen aber scheidet sich, unter Bildung von Chlorkalium oder Chlornatrium, ein brauner Niederschlag von Silberoxyd ab.

Vorzügliche Lösungsmittel des Chlorsilbers sind: Ammoniakflüssigkeit, Cyankalium und unterschwefligsaures Kali oder Natron. Mit den beiden letzteren bildet das Chlorsilber bekannte Doppelverbindungen.

Die ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers scheidet beim freiwilligen Verdunsten an der Luft octaëdrische Krystalle von Chlorsilber aus; durch gelindes Erwärmen erhält man glänzende Blättchen; beim Kochen der Lösung aber entsteht Knallsilber. — Aus der Auflösung des Chlorsilbers in Ammoniak schlagen Säuren das Chlorsilber nieder.

Salpetersaures Quecksilberoxyd löst Chlorsilber in be-

trächtlicher Menge auf; die salpetersauren Salze der meisten andern Metalle zeigen dieses Verhalten nicht. Wenigstens wirken sie in keiner Weise störend auf die Silberprobe.

Drittes Kapitel.

Der neutrale Punkt und der wechselseitige Niederschlag.

Bei der Behandlung des nun Folgenden gehe ich von der Voraussetzung aus, daß der Leser bereits mit der Silberprobe bekannt ist, oder wenigstens von dem zweiten Abschnitte, welcher die Methode behandelt, Einsicht genommen hat.

Es drängt sich uns zunächst die Frage auf, bis zu welcher Menge man nach dem Zusatze der normalen Kochsalzlösung die Zehntelkochsalzlösung hinzuzufügen habe. Gesetzt, man habe 1002 Milligr. reines Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die normale Kochsalzlösung schlage z. B. auf einmal 1000 Milligr. Silber nieder, so sind also noch 2 Milligr. Silber in Lösung, welche durch die Zehntelkochsalzlösung gefällt werden müssen. Nehmen wir ferner an, daß die dazu erforderliche Zehntelkochsalzlösung, deren 20 Tropfen 1 CC. entsprechen, tropfenweise und unter wiederholtem Umschütteln zugesetzt werden müssen, so fragt es sich also: wo muß man mit dem Zusatze aufhören?

Ich setze hierbei voraus, daß man von der Zehntelkochsalzlösung immer nur einen Tropfen nach dem andern mit möglichster Vorsicht zu der vollkommen klaren Flüssigkeit setzt, und jedesmal so lange umschüttelt, bis die über

dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist; daß man ferner beobachtet, wie der neuentstandene Niederschlag immer geringer wird, so daß man endlich zu der Ueberzeugung kommen muß, daß der folgende Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugen würde. Alsdann hat man die äußerste Grenze der chemischen Genauigkeit erreicht. Es ist nicht zuviel Kochsalzlösung zugesetzt worden; die 100 CC. der Normallösung haben 1000 Milligr. reines Silber niedergeschlagen und setzt man 1 CC. der Zehntellösung gleich 20 Tropfen,*) so hat jeder Tropfen $\frac{1}{20}$ Milligr. Silber niedergeschlagen. Es fragt sich nun, ob wir, nach Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, und nachdem 40 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung erforderlich gewesen waren, zu dem Schlusse berechtigt sind, die Menge des in der Lösung enthaltenen Silbers habe 1002 Milligr. betragen?

Diese Frage erfordert eine um so genauere Untersuchung, als sie meines Wissens bis jetzt noch in keiner zur Oeffentlichkeit gelangten Abhandlung ausführlicher erörtert worden ist. Sie ist eine allgemein chemische und nicht eine speciell technische, etwa nur auf das Probiren des Silbers bezügliche Frage, und hat daher ebensowohl ein rein wissenschaftliches, als auch praktisches Interesse. Es braucht nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, daß mit ihrer Beantwortung das Probiren des Silbers und die Genauigkeit der dabei erzielten Resultate im genausten Zusammenhange steht; ebenso wenig, als es eines besonderen Beweises

*) Ueber den Tropfapparat, womit man dies mit Genauigkeit erreichen kann, siehe den Abschnitt: Die Methode.

bedarf, daß alles darin auf das Fällen des Silbers Bezügliche auf die Fällung von Körpern im Allgemeinen seine Gültigkeit hat. Und da die Titrirmethode in der neuern Zeit mit Recht mehr und mehr in Aufnahme kommt, und da auch diese Methode es mit „Fällungen" zu thun hat, so glaubte ich, auch vom allgemein chemischen Gesichtspunkte aus, mich länger hierbei aufhalten zu müssen. Ich werde mich indessen vorzugsweise auf dasjenige beschränken, was sich zunächst auf das Silber bezieht, bin aber dabei der Meinung, daß man diesem, bei richtiger Auffassung, auch eine allgemeinere Bedeutung zuerkennen wird.

Bringt man in die durch Schütteln hell gewordene Flüssigkeit, worin sich der Niederschlag völlig klar abgesetzt, und welcher man 1002 Thle. Kochsalzlösung zugefügt hatte, sodaß sie von der Zehntelkochsalzlösung keinen Tropfen zu viel und keinen zu wenig enthält, nun tropfenweise etwas Zehntelsilberlösung, so beobachtet man trotzdem die Entstehung eines Niederschlages. Nachdem man die Flüssigkeit umgeschüttelt und den Niederschlag sich klar hat absetzen lassen, bewirken einige Tropfen der Zehntelsilberlösung aufs Neue eine Fällung. Der Niederschlag wird nach wiederholtem Zusatze einiger Tropfen geringer und wenn man endlich bei einer Temperatur von 15—17 °C. ungefähr 20 Tropfen der Zehntelsilberlösung hinzugefügt hat, so entsteht keine Fällung mehr.

Ich setze voraus, daß man bei dem Zusatze des letzten Tropfens der Silberlösung noch eine Spur eines Niederschlags bemerkt, aber durch Erfahrung die Ueberzeugung

gewonnen hat, daß ein weiterer Tropfen keine Spur eines Niederschlages mehr erzeugt haben würde.

Wir wollen zunächst bei dieser wichtigen Thatsache verweilen und sie zu erklären suchen, um alsdann die Frage zu beantworten, was aus dieser Thatsache für die Anwendung auf die Silberprobe folgt, d. h. wie man nun die grade zur Ausfällung des ursprünglich angewendeten Silbers erforderliche Kochsalzmenge zu bestimmen habe.

Aus dem zuvor Erwähnten haben wir ersehen, daß in der Flüssigkeit, aus welcher das Silber genau bis zur äußersten Grenze eines erkennbaren Niederschlages durch Kochsalz gefällt worden war, nunmehr durch Silberlösung ein Niederschlag hervorgebracht wurde. Die Menge des verbrauchten Silbers betrug in unserem Falle bei 15 — 17° C. ungefähr 1 Milligr., so daß es hiernach scheint, als habe man anfänglich 0,54141 Milligr. Kochsalz zuviel zugesetzt. Und dennoch war kein Tropfen der Zehntelkochsalzlösung mehr zugesetzt worden, als nöthig war, um jedesmal noch einen Niederschlag hervorzurufen.

Die nunmehr bis zur äußersten sichtbaren Grenze eines Niederschlages mit Zehntelsilberlösung versetzte Flüssigkeit kann aufs Neue durch Zusatz von Zehntelkochsalzlösung einen Niederschlag liefern.

Setzt man diese tropfenweise hinzu und schüttelt jedes Mal um, so bedarf man wiederum etwa 20 Tropfen derselben, bei einer Temperatur von 15 — 17° C., um die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages zu erreichen.

Giebt man nun wieder tropfenweise Zehntelsilberlösung hinzu, so wiederholt sich diese Erscheinung von Neuem.

Man kann diesen Versuch so lange wiederholen, als das Chlorsilber seine weiße Farbe behält, und wird, bei gleichbleibender Temperatur der Probeflasche, bis zur Erreichung der Grenzen eines wahrnehmbaren Niederschlages stets dieselben Mengen, das eine Mal von Silber-, das andere Mal von Kochsalzlösung, von gleicher Stärke verbrauchen.

Ich muß hierbei die Bemerkung machen, daß der durch Silberlösung erzeugte Niederschlag etwas langsamer entsteht, als die durch Kochsalzlösung bewirkte Fällung.

Es wird nicht überflüssig sein, auf dieses Verhalten noch etwas näher einzugehen. Zuvor muß ich jedoch erwähnen, daß in allen nachfolgenden Versuchen, wenn nicht das Gegentheil bemerkt ist, zur Bereitung der normalen und Zehntelkochsalzlösung chemisch reines Kochsalz verwendet, und die Normallösung absichtlich stets etwas zu schwach genommen wurde, um die jetzt sowie später zu besprechenden Erscheinungen zu beobachten und zu studiren. Wenn ich daher sage, daß 1 Grm. Silber abgewogen wird, so geschieht es blos deshalb, um die Menge anzudeuten, womit gearbeitet wurde; denn in den meisten Fällen bediente ich mich einer Kochsalzlösung, wovon bei 15 ° C. 1003 Thle. erforderlich waren zur Ausfällung von 1000 Thln. reinen Silbers.

Ohne die Tropfapparate, welche so eingerichtet sind, daß von jeder Zehntellösung, sowohl des Silbers als des Kochsalzes, genau 20 Tropfen auf 1 CC. gehen, wäre die folgende Untersuchung gar nicht ausführbar gewesen.

Die Zehntelkochsalzlösung und die Zehntelsilberlösung

waren einander vollkommen äquivalent; ein Tropfen der einen hatte stets denselben Werth, wie ein Tropfen der andern. Auch dieses ist eine Hauptbedingung zur richtigen Beobachtung in den nachstehenden Versuchen.

Es wurde reines Silber abgewogen in Mengen von

1. 1000 Milligr.
2. 1002 "
3. 1004 ",

jede Portion in 5 CC. Salpetersäure von 1,20 spec. Gewicht aufgelöst und hierauf zuerst mit der Normalkochsalzlösung, alsdann mit der Zehntellösung bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages versetzt. Nunmehr setzte man von der Zehntelsilberlösung bis zur Grenze eines deutlichen Niederschlages je zwei und zwei Tropfen hinzu, hierauf wiederum Salzlösung und dann wieder Silberlösung, jedesmal bis zu der mehrfach erwähnten Grenze.

	Zehntelsilberlösung.		Zehntelkochsalzlösung.
A. 1	20	B. 1	20
2	20	2	20
3	20	3	20
C. 1	23	D. 1	20
2	23	2	20
3	21	3	20
E. 1	22	F. 1	22
2	22	2	22
3	20	3	22*)

*) Daß bei dieser Versuchsreihe einige Mal eine größere Anzahl von Tropfen erforderlich war, muß dem Erwärmen der Flaschen durch die Hand während des Umschüttelns zugeschrieben werden.

Das durchschnittliche Ergebniß dieser Versuche ist, daß man von gleich starken Zehntellösungen von Silber und Kochsalz bei diesem abwechselnden Zusatze gleich große Mengen nöthig hat, um die äußerste Grenze der Fällbarkeit in jedem Falle zu erreichen, und daß nach Beendigung der Fällung nun durch die vorhergehende Zehntellösung abermals ein Niederschlag erzeugt wird. Im Durchschnitt gebraucht man von beiden Zehntellösungen 21 Tropfen oder 1,05 CC.; das wäre also an Silber 1,05 Milligrm.

Dieser Versuch ergab bei mehrmaliger Wiederholung mit reinem Silber stets dasselbe Resultat, so daß wir, unter Voraussetzung der obigen Bedingungen, als feststehend annehmen dürfen, daß in derselben Flüssigkeit, welche genau die erforderliche Menge Kochsalz zu enthalten scheint, doch 1 Milligrm. Silber noch die zu seiner Fällung nöthige Quantität Kochsalz vorfindet; während umgekehrt in einer Lösung, welche dem Anscheine nach grade genug Silber enthält, noch 0,54 Milligr. Kochsalz die zur Ausfällung nöthige Menge Silber finden.

Worauf beruht dies? Die Lösung enthält salpetersaures Natron und freie Salpetersäure und außerdem unseres Wissens Nichts mehr, als Chlorsilber in unlöslichem Zustande.

Insofern wir die Unlöslichkeit des Chlorsilbers auf Wasser beziehen (S. 24), kann daher in dem erwähnten Falle eine wässerige Lösung von Chlorsilber nicht im Spiele sein.

Wie wir gesehen haben, ist das Chlorsilber in Kochsalz löslich; allein bei gewöhnlicher Temperatur ist dies sehr unbedeutend, indem 1000 Thle. Kochsalz in concentrirter

wässeriger Lösung bei 15° C. nur 2 Thle. Chlorsilber aufzulösen im Stande sind. Wenn daher auch, nach Zusatz der Zehntelkochsalzlösung, eine ganz geringe Menge freies Kochsalz vorhanden wäre, so bedarf es doch immerhin 500 Thle. desselben, um 1 Thl. Chlorsilber aufzulösen. Ueberdies würde dann aber auch, wenn Kochsalz wirklich das Lösungsmittel des Chlorsilbers wäre, nach Beendigung des Versuches kein Niederschlag mehr durch Kochsalz entstehen können, wie dies doch in der That der Fall ist. Man müßte vielmehr im Gegentheil beobachten, daß ein vorhandener Niederschlag ganz oder theilweise aufgelöst würde.

Es ist allerdings richtig, daß bei einem Ueberschusse von Kochsalz eine Auflösung stattfindet; allein um dies wahrnehmen zu können, ist ein sehr bedeutender Ueberschuß von Kochsalz erforderlich, was indessen bei der in Rede stehenden Lösung keineswegs der Fall ist. Ein Tropfen Zehntelsilberlösung wurde mit 10 CC. reinem Wasser verdünnt und hierauf 1 Tropfen Zehntelkochsalzlösung hinzu gegeben. Der gebildete Niederschlag war merklich stärker, als wenn ein mit 10 CC. reinen Wassers verdünnter Tropfen der Zehntelsilberlösung durch 20 Tropfen normaler Kochsalzlösung gefällt wurde. 20 Tropfen der normalen Kochsalzlösung enthalten 5 Milligrm. Kochsalz, während 1 Tropfen Zehntelsilberlösung nur 0,05 Milligrm. Silber enthält. Hier beobachtet man allerdings schon eine partielle Auflösung, allein das Kochsalz ist auch in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden, nämlich auf 5 Thle. Silber oder 6,7 Thle. Chlorsilber 500 Thle. Kochsalz, oder auf 1 Thl. Chlorsilber 75 Thle. Kochsalz.

Die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in Kochsalz kann daher an der erwähnten Erscheinung bei der Silberprobe keinen Antheil haben.

In verdünnter Salpetersäure scheint das Chlorsilber ebenso unlöslich zu sein wie in Wasser (S. 24).

Es bleibt uns daher nur noch die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron übrig. Sie ist wirklich die Ursache des immer wieder entstehenden Niederschlages.

Ich werde sogleich und zwar in verschiedener Rücksicht diese Löslichkeit zur Anschauung bringen, nachdem ich zuvor folgenden einfachen Versuch mitgetheilt habe.

In 10 CC. einer Auflösung von salpetersaurem Natron von unbekannter Stärke, welche mit etwas Salpetersäure versetzt war, entstand nach Zusatz von 5 Tropfen Zehntelkochsalz- und 5 Tropfen Zehntelsilberlösung ein Niederschlag, welcher beim Erhitzen vollständig aufgelöst, beim Erkalten aber wieder ausgeschieden wurde. Hierdurch ist erwiesen, daß sich Chlorsilber in salpetersaurem Natron und etwas freier Salpetersäure bei höherer Temperatur auflöst. Es ist aber auch außerdem in diesem Gemische schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder löslich *).

Um zunächst zu untersuchen, ob die erwähnte Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages bei der Silberprobe etwa der Bildung irgend eines Doppelsalzes zuzuschreiben ist,

---

*) Ich will noch hinzufügen, daß wenn man die zuletzt erwähnte Flüssigkeit mit 15 Tropfen Zehntelkochsalzlösung versetzte und erwärmte, der Niederschlag wieder völlig verschwand, nach dem Erkalten aber wieder zum Vorschein kam. Eine Lösung von salpetersaurem Natron mit etwas Kochsalz wirkt also beim Erwärmen lösend auf Chlorsilber ein.

oder ob man es mit einer bloßen Auflösung zu thun hat, wurde folgender Versuch bei einer Temperatur von 15 — 17 ° C. angestellt.

Drei Grm. reines Silber wurden in 15 CC. Salpetersäure gelöst, mit 300 CC. normaler Kochsalzlösung gefällt und alsdann mit Zehntelkochsalzlösung genau bis zur äußersten Grenze eines sichtbaren Niederschlages versetzt.

Hierauf setzte man wieder tropfenweise Zehntelsilberlösung bis zur äußersten Grenze einer deutlichen Fällung hinzu, darauf wieder Kochsalz- und dann noch einmal Silberlösung, jedesmal bis zu der bewußten Grenze. Hierzu waren erforderlich in Tropfen:

Silberlösung 60
Kochsalzlösung 60
Silberlösung . . . . 60.

Wir haben also bei diesem Versuche mit 3 Grm. Silber genau die dreifache Menge der beiden Zehntellösungen nöthig, als in dem S. 34 erwähnten Versuche, um die Grenze des wechselseitigen Niederschlages zu erreichen. Dort war man von 1 Grm., hier von 3 Grm. Silber ausgegangen. In beiden Fällen ist ein reichlicher Ueberschuß von unlöslichem Chlorsilber in der Flüssigkeit enthalten. Die in Rede stehende Erscheinung steht daher in Zusammenhang mit der Menge der vorhandenen Flüssigkeit. Diese besteht aber aus Wasser mit salpetersaurem Natron und etwas Salpetersäure, und beträgt im einen Falle 100 CC., im andern aber 300 CC.

Wir sind daher, zur Erklärung des zweimaligen wechsel-

seitigen Niederschlages, hinlänglich zu der Annahme berechtigt, daß hier eine Auflösung in dem Sinne von Berthollet stattfindet.

Ich muß hierbei noch einen andern wichtigen Umstand zur Sprache bringen. Nachdem die Lösung von 1 Grm. Silber mittelst Kochsalzlösung, bei einer Temperatur von 15—17 ° C., bis zur äußersten erreichbaren Grenze ausgefällt ist, kann man wieder 20 Tropfen Zehntelsilberlösung bis zur Erreichung der äußersten Grenze eines sichtbaren Niederschlages, hierauf wieder 20 Tropfen Zehntelkochsalzlösung u. s. w. hinzufügen. Welcher Zustand wird aber wohl eintreten, wenn man, nach Erreichung jener Grenze mit Zehntelsilberlösung, nur 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung zusetzt? Und in Beziehung auf den Fall, wo 3 Grm. Silber zu dem Versuche genommen wurden: welcher Zustand wird eintreten, wenn man, nachdem mit Kochsalzlösung die äußerste Grenze erreicht ist, nun nicht 60, sondern nur 30 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzusetzt?

Gay-Lussac hat diesen Fall in seiner: Instruction p. 19 zwar erwähnt, aber mit wenigen Worten abgethan: »Il est à remarquer que, lorsque la dissolution normale est parfaitement au titre, elle louchit très légèrement, soit avec le nitrate d'argent, soit avec le sel marin.«

Versetzt man nun wirklich, wie wir soeben den Fall angenommen haben, jene Lösung von 1 Grm. Silber, nachdem mit Kochsalzlösung die äußerste Grenze der Fällbarkeit erreicht ist, bei 15 — 17 ° C. mit 10 Tropfen Zehntelsilberlösung, schüttelt um und gießt die klare Flüssigkeit von dem vollständig abgesetzten Niederschlage in zwei Reagensgläser,

so erhält man in der einen Hälfte mit salpetersaurem Silberoxyd, in der andern mit Kochsalz einen Niederschlag, welcher, wenn man genau gearbeitet hat, in beiden Fällen von ganz gleicher Stärke sein muß.

Die Lösung der 3 Grm. Silber versetzte ich, bei 15—17° C., mit 30 Tropfen Zehntelsilberlösung, und goß nach dem Umschütteln und Absetzen des Niederschlages die klare Flüssigkeit in zwei Reagensgläser. Nachdem ich das eine mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung versetzt hatte, entstand in beiden ein vollkommen gleicher Niederschlag.

Um daher einen Ueberblick über die ganze Erscheinung zu gewinnen, müssen wir von diesem neutralen Punkte ausgehen, ohne uns indessen weiter darum zu kümmern, ob es auch wirklich der neutrale Punkt im eigentlich chemischen Sinne ist.

In der Flüssigkeit, wenn sie sich in dem letztgenannten Zustande befindet, d. h. wenn der neutrale Punkt in derselben erreicht ist, bringen sowohl Silber- als Kochsalzlösung gleich starke Niederschläge hervor (bei der Silberlösung entsteht er etwas langsamer; man täusche sich daher nicht*). — Man kann daher keinen Augenblick darüber

*) Es ist bemerkenswerth, daß der durch Silberlösung in einer Kochsalzlösung erzeugte Niederschlag stets einen Stich ins Graue hat, während der durch Kochsalz in einer Silberlösung bewirkte Niederschlag eine rein weiße Farbe besitzt. Dies erstreckt sich auch auf das abwechselnde Hervorrufen eines Niederschlages in unserm erwähnten Beispiele. Der Niederschlag besitzt in beiden Fällen eine andere physikalische Beschaffenheit (wenn er nämlich aus so verdünnten Lösungen, wie hier, entstanden ist), als der

in Zweifel sein, daß die Lösung, welche dieses Verhalten zeigt, salpetersaures Silberoxyd und Kochsalz gleichzeitig nebeneinander enthält. Enthielte jene Flüssigkeit, in welcher der neutrale Punkt hergestellt ist, also im ersten Beispiele nach Zusatz von 10, im andern von 30 Tropfen Zehntelsilberlösung, kein Silber aufgelöst, so würde auch Kochsalz keinen Niederschlag in derselben erzeugen können, und ebenso könnte Silberlösung keinen Niederschlag darin hervorrufen, ohne daß Kochsalz zugegen wäre. Wir müssen deshalb annehmen, daß in jener klaren Flüssigkeit, in welcher der neutrale Punkt hergestellt ist, salpetersaures Silberoxyd und Kochsalz sich zusammen, in Form einer eigenthümlichen Verbindung, in Lösung befinden. Die Verwandtschaftskräfte, wodurch diese Verbindung zusammengehalten wird, sind jedoch so schwach, daß aus der einen Hälfte derselben klaren Flüssigkeit durch Kochsalzlösung das Silber und aus der andern Hälfte durch Silberlösung das Chlor des Kochsalzes niedergeschlagen wird. Die Sache muß sich auf folgende Weise verhalten:

---

gewöhnliche Chlorsilberniederschlag. Es ist nicht allein die größere Vertheilung desselben in einer verdünnten Lösung, wodurch das verschiedene Aussehen bedingt wird; denn, wenn man die Grenzen eines sichtbaren Niederschlages erreicht hat, so hat er stets ein anderes und charakteristisches Ansehen, selbst dann, wenn man jene Grenze mittelst Normallösung mit großer Vorsicht aufsucht.

	I. Die eine Hälfte der Flüssigkeit, worin der neutrale Punkt hergestellt ist,	II. Die andere Hälfte der Flüssigkeit, worin der neutrale Punkt hergestellt ist,
enthält	$AgO.\ NO_5$ $Na\ Cl$ $NaO.\ NO_5$	$AgO.\ NO_5$ $Na\ Cl$ $NaO.\ NO_5$
und erhält einen Zusatz von .	$Na\ Cl$	$AgO.\ NO_5$
und liefert unlösliches. . . .	$Ag\ Cl$	$Ag\ Cl$
und enthält in Auflösung . .	$Na\ Cl$ $NaO.\ NO_5$	$AgO.\ NO_5$ $NaO.\ NO_5$.

Wir dürfen nur bei den einfachsten chemischen Processen stehen bleiben, um den hier stattfindenden Vorgang mit Leichtigkeit zu erklären. Nur das gleichzeitige Vorhandensein von salpetersaurem Silberoxyd und Chlornatrium bedarf einer genaueren Besprechung.

Noch eine Bemerkung in Bezug auf das zuletzt Erwähnte. Nehmen wir den Versuch mit 3 Grm. Silber, und setzen voraus, daß wir die ganze Flüssigkeit, nach Zusatz von 30 Tropfen Zehntelsilberlösung, Umschütteln und Absetzenlassen des Niederschlages, in zwei Reagensgläser hell abgegossen haben, in jedes die Hälfte; so fragt es sich jetzt, wie viel Zehntelkochsalzlösung und wie viel Zehntelsilberlösung man in jedes Glas bringen muß, um die Grenze der Fällbarkeit zu erreichen.

Durch das Experiment läßt sich diese Frage nur schwierig beantworten; fassen wir jedoch alles bereits Mitgetheilte zusammen, so ergiebt sich ohne Schwierigkeit folgende Antwort: Um die äußerste Grenze der Fällbarkeit zu erreichen,

wird man in der einen Hälfte der Flüssigkeit, von der Lösung des 1 Grm. Silber herrührend, 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, in der andern Hälfte 5 Tropfen Zehntelsilberlösung nöthig haben; während in dem Falle, wo 3 Grm. Silber in Arbeit genommen wurden, die eine Hälfte der Flüssigkeit 15 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und die andere 15 Tropfen Zehntelsilberlösung verlangen wird.

Um jedoch die Grenzen des wechselseitigen Niederschlages zu erreichen, waren bei 1 Grm. Silber 20 Tropfen nöthig gewesen. Davon ist die Hälfte durch 10 Tropfen in den Zustand der Neutralität übergeführt worden. Waren die letzten 20 Tropfen Kochsalz, so sind diese 10 Tropfen Silber. Und vertheilt man die ganze Masse der Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, so können begreiflicherweise in der einen Hälfte nur 5 Tropfen Kochsalzlösung, in der andern nur 5 Tropfen Silberlösung Material zur Fällung finden.

Bei Anwendung von 3 Grm. Silber waren zu Anfang 60 Tropfen erforderlich, welche zur Hälfte durch 30 Tropfen des Fällungsmittels neutralisirt wurden. Vertheilt man nun die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, so können daher nur 15 Tropfen Zehntelkochsalzlösung in dem einen Glase und 15 Tropfen Zehntelsilberlösung in dem andern Material zur Fällung finden.

Es scheint mir zur Verdeutlichung nicht überflüssig, dieses durch folgendes Schema darzustellen:

	1 Grm. Silber, 3 Grm. Silber, erfordern, nachdem sie durch Kochsalz bis zur äußersten Grenze eines Niederschlages gebracht sind, bei 15 — 17° C., in CC. der Zehntellösungen:	
Um nun wieder mittelst Silberlösung die äußerste Grenze eines Niederschlages zu erreichen, salpeters. Silberoxyd . .	1 CC.	3 CC.
Zur Erreichung des neutralen Punktes werden verlangt an Kochsalz	0,5 CC.	1,5 CC.
Vertheilt man hierauf die ganze Flüssigkeit in gleichen Theilen in zwei Probeflaschen, so können in jedem Probeglas zur Fällung zugesetzt werden, an Kochsalz oder an salpetersaurem Silberoxyd	0,25 CC.	0,75 CC.

Ich komme nunmehr auf den sogenannten wechselseitigen Niederschlag zurück. Wenn die Vorstellung richtig ist, die wir uns von dem Zustande der Flüssigkeit zur Zeit der Erreichung des neutralen Punktes gebildet haben, d. i. also der Punkt, wobei sowohl die Zehntelsilberlösung, als auch die Zehntelkochsalzlösung einen gleich starken Niederschlag erzeugen, dann werden wir uns auch recht gut vorstellen können, wie es möglich ist, daß, wenn wir z. B. bei der durch Silberlösung erreichten äußersten Grenze anfangen, grade die zur Erreichung einer äußersten Fällungsgrenze erforderliche Kochsalzmenge zuzusetzen, man jedes

Mal zuerst Silber- und darauf Kochsalzlösung, stets bis zur Grenze eines Niederschlages zusetzen, und daß man hiermit bis ins Unendliche fortfahren kann, so lange sich wenigstens das Chlorsilber nicht gefärbt hat.

Damit man sich diesen Vorgang recht deutlich denken kann, fange ich bei dem Punkte an, wo man durch Zusatz der Zehntelkochsalzlösung die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht hat. — Die Flüssigkeit enthält in diesem Augenblicke, wie aus dem Schema I, S. 42 ersichtlich ist:

$$\text{Na Cl}$$
$$\text{NaO. NO}_5.$$

Wenn dem also ist, so muß Zehntelkochsalzlösung einen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringen. Ich gehe von dem Beispiele aus, worin wir 3 Grm. Silber und eine Temperatur von 15—17° C. angewendet haben, und nehme an, daß wir jetzt tropfenweise Silberlösung zusetzen bis zu 30 Tropfen. Alsdann ist der bei A. angedeutete Fall erreicht. Ueberschreiten wir dagegen mit der Zehntelsilberlösung den neutralen Punkt, was bei dem Zusatze von 31 bis zu 60 Tropfen geschieht, dann findet der in B. ausgedrückte Vorgang statt.

A. Von 1—30 Tropfen Silberlösung:

Die Flüssigkeit enthält	Na Cl; NaO. NO_5
zugesetzt wird	AgO. NO_5
dadurch entsteht ein Niederschlag von	Ag Cl
in Lösung bleibt	AgO. NO_5; Na Cl; NaO. NO_5

Dies ist der *neutrale Punkt*.

B. Von 31 — 60 Tropfen salpeters. Silberoxyd.

Die Lösung enthält . . . . $\left\{\begin{array}{c} \mathrm{AgO.\ NO_5} \\ \mathrm{Na\ Cl} \\ \mathrm{NaO.\ NO_5} \end{array}\right.$

zugesetzt wird . . . . $\mathrm{AgO.\ NO_5}$

es entsteht ein Niederschlag von . . . . . . $\mathrm{Ag\ Cl}$

in Lösung bleibt . . . . $\left\{\begin{array}{c} \mathrm{AgO.\ NO_5} \\ \mathrm{NaO.\ NO_5} \end{array}\right.$

Zwischen A und B liegt der neutrale Punkt in der Mitte, wobei sowohl salpetersaures Silberoxyd wie Kochsalz *einen gleich starken* Niederschlag geben.

Ich will jetzt nur noch, theilweise auch zur Ersparung von Worten, die, wenn man sie allzu freigebig gebraucht, nur dazu beitragen, die Vorstellung von einer Sache, wie die vorliegende, unklar zu machen, ein Schema geben für den Fall, wenn man nun weiter mit 60 Tropfen Zehntelkochsalzlösung (bei 3 Grm. Silber und 15 — 17 ° C.) die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages aufsucht.

C. Von 1 — 30 Tropfen Kochsalzlösung.

Die Flüssigkeit enthält . . . . $\left\{\begin{array}{c} \mathrm{AgO.\ NO_5} \\ \mathrm{NaO.\ NO_5} \end{array}\right.$

zugesetzt wird . . . . $\mathrm{Na\ Cl}$

es entsteht ein Niederschlag von . . . . . . $\mathrm{Ag\ Cl}$

in Lösung bleibt . . . . $\left\{\begin{array}{c} \mathrm{AgO.\ NO_5} \\ \mathrm{Na\ Cl} \\ \mathrm{NaO.\ NO_5} \end{array}\right.$

Der *neutrale Punkt*.

D. Von 31 — 60 Tropfen Kochsalzlösung.

Die Flüssigkeit enthält	$AgO.NO_5$, $Na\,Cl$, $NaO.NO_5$
zugesetzt wird	$Na\,Cl$
es entsteht ein Niederschlag von	$Ag\,Cl$
in Lösung bleibt.	$Na\,Cl$, $NaO.NO_5$

Ich hoffe hierdurch den ganzen Vorgang der Entstehung des wechselseitigen Niederschlages durch Thatsachen mit hinreichender Deutlichkeit dargestellt zu haben.

Zur Erklärung der Thatsache, daß man den wechselseitigen Niederschlag beliebig oft erzeugen kann, diene Folgendes:

Nachdem man genau die äußerste Grenze des Niederschlages erreicht hat, enthält die Flüssigkeit nach Anwendung

	von Kochsalz	von Silber
aufgelöst.	$Na\,Cl$, $NaO.NO_5$	$AgO.NO_5$, $NaO.NO_5$,

und man erkennt daher leicht, daß im ersten Falle Silber, da es Kochsalz in der Lösung vorfindet, einen Niederschlag erzeugen muß, während im andern Falle Kochsalz, da es Silber in der Flüssigkeit vorfindet, eine Fällung hervorbringen muß.

Aus dem Mitgetheilten erhellt zur Genüge, daß, wenn man beim Probiren des Silbers so lange Kochsalz zu der Lösung setzt, bis die äußerste Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages erreicht ist, man mehr Kochsalz hinzugiebt, als das Silber dem Aequivalente nach verlangt.

Wenn sich die Sache nicht also verhielte, so wäre unsere ganze Vorstellung falsch. Allein die von mir gegebene Erklärung ist keineswegs eine Hypothese, sondern der einfache Ausdruck der Resultate meiner Untersuchung.

Bei den zwei mitgetheilten Versuchen mit 1 und mit 3 Grm. Silber, bei 15 — 17° C., betrug die Menge der zur Erzeugung des wechselseitigen Niederschlages bis zu der bekannten Grenze erforderlichen Zehntellösungen 20 und 60 Tropfen. 20 Tropfen sind gleich 1 CC. und entsprechen für 1 Grm. Silber einer Menge von 1 Milligrm. Silber oder der damit äquivalenten Menge von 0,54 Milligr. Kochsalz. Bei Anwendung von 3 Grm. Silber haben die 60 Tropfen den Werth von 3 Milligrm. Silber oder 1,62 Milligrm. Kochsalz.

Mit diesen Mengen von

	1 Milligr. Silber oder 0,54 Milligr. Kochsalz	3 Milligr. Silber oder 1,62 Milligr. Kochsalz
sind äquivalent	1,33 Milligr. Ag Cl	3,99 Milligr. Ag Cl.

Dies ist allerdings eine Menge, die, vom Standpunkte der Praxis aus betrachtet, nicht ohne Erheblichkeit ist, und uns in theoretischer Beziehung einen Maaßstab zur Beurtheilung dessen abgiebt, was hierbei der Fällung entzogen wird.

Wir wollen uns nun einer genaueren Betrachtung der Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron zuwenden. Daß das Chlorsilber sich in der That darin löst, haben wir S. 36 gesehen; wenigstens hatten wir dort Gelegenheit, diese Auflöslichkeit bei höherer Temperatur zu beobachten.

Wenn zur Zeit des neutralen Punktes, sowie darunter und darüber wirklich die Verbindung

$$\begin{matrix} AgO.\ NO_5 \\ Na\ Cl \end{matrix}$$

in Lösung ist, wie wir anzunehmen genöthigt sind (S. 45), dann ist das ganze Verhalten erklärt, sobald der Beweis für die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron geliefert ist; denn es wird Niemand die Molekulargruppirungen

$$\begin{matrix} NaO.\ NO_5 \\ Ag\ Cl \end{matrix} \text{ und } \begin{matrix} AgO.\ NO_5 \\ Na\ Cl \end{matrix}$$

in der Praxis von einander zu unterscheiden im Stande sein.

Sehen wir vorerst zu, wie groß diese Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron sein muß, um uns alsdann über die Erscheinung selbst genauere Rechenschaft zu geben.

1 Milligr. Silber liefert 1,33 Milligr. Chlorsilber. Die in den verbrauchten 100 CC. normaler Kochsalzlösung enthaltenen 0,541 Grm. Kochsalz geben eine Lösung von 0,787 Grm. salpetersaurem Natron in 100 CC. Wasser. 787 Milligr. salpetersaures Natron lösen daher, unter den genannten Umständen, 1,33 Milligr. Chlorsilber auf oder, mit andern Worten, 1 Thl. Chlorsilber löst sich in 592 Thln. salpetersaurem Natron.

Wenn das Chlorsilber bei 15—17° C. in diesem Grade in salpetersaurem Natron löslich ist, so haben wir die Ursache der ganzen Erscheinung also auf eine Auflösung im Sinne Berthollet's zurückgeführt.

Von dieser Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron überzeugen wir uns leicht durch folgende Versuche, welche uns zu gleicher Zeit auch eine genauere Einsicht in das Wesen der in Rede stehenden Erscheinung in Beziehung auf die praktische Anwendung gestatten.

I. Ein Grm. reines Silber wurde in 5 CC. Salpetersäure aufgelöst, mit 100 CC. der normalen und hierauf mit einigen Tropfen der Zehntelkochsalzlösung genau bis zur Erreichung der äußersten Grenze der Fällung versetzt. Die Temperatur betrug 17 — 18 ° C. Es waren alsdann 22 Tropfen Zehntelsilberlösung und 22 Tropfen Zehntelkochsalzlösung erforderlich, um einander jedesmal bis zur äußersten Grenze einer wahrnehmbaren Fällung niederzuschlagen.

II. Derselbe Versuch wurde gleichzeitig mit 1 Grm. reinem Silber angestellt, und die Flüssigkeit, nach Auflösung des Silbers, mit 2 Grm. krystallisirtem salpetersaurem Natron versetzt. Die äußerste Grenze der Fällung wurde durch 100 CC. normaler und einige Tropfen Zehntelkochsalzlösung erreicht. Als ich nun zuerst Zehntelsilberlösung und hierauf Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages und alsdann nochmals Silber- und dann wieder Kochsalzlösung hinzufügte, indem ich immer nur zwei Tropfen auf einmal abfließen ließ, erhielt ich folgende Resultate:

	Silber		Kochsalz
A.	38	B.	38
C.	38	D.	38.

Anstatt daß also bei dem Versuche I in diesem Falle 1,1 CC. oder 22 Tropfen verbraucht wurden, waren hier 1,9 CC. der Silber- und Kochsalzlösungen erforderlich zur Erreichung der äußersten Grenze eines sichtbaren Niederschlages.

Von dem in 100 CC. der Normallösung enthaltenen Kochsalze werden durch die Salpetersäure des salpetersauren Silberoxydes stets 0,787 Grm. salpetersaures Natron gebildet. Dies ist also die Menge des bei jeder gewöhnlichen Probe vorhandenen salpetersauren Natrons.

Bei dem Versuche II waren noch 2 Grm. salpetersaures Natron hinzugesetzt worden, was mit den 0,787 Grm. zusammen 2,787 Grm. ausmacht.

Sind wir demnach zu der Annahme einer Auflösung von Chlorsilber in salpetersaurem Natron genöthigt, so wissen wir (aus S. 49), daß bei einer gewöhnlichen Probe 1 Thl. Chlorsilber sich in 592 Thln. salpetersaurem Natron bei Gegenwart von 100 CC. Wasser auflöst. In dem Versuche II lösen 2,787 Grm. salpetersaures Natron 1,9 M. Silber = 2,527 Milligr. Chlorsilber auf. Es kommen also hier auf einen Thl. Chlorsilber zur Lösung desselben 1103 Thle. salpetersaures Natron, bei Gegenwart von 100 CC. Wasser.

Es blieb uns nun noch zu untersuchen übrig, welchen Einfluß das Wasser allein auf die Löslichkeit des Chlorsilbers ausübt. Zu diesem Zwecke wurden zu gleicher Zeit zwei Versuche mit 1 Grm. chemisch reinem Silber ganz auf dieselbe Weise angestellt, nur mit dem Unterschiede, daß der einen Probe 100 CC. destillirtes Wasser zugesetzt wurden.

Diese letztere Probe verlangte zur Erreichung der äußersten der Fällung 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung mehr als die andere.

Hieraus ersehen wir nun, daß reines Wasser, welches zur Verdünnung des salpetersauren Natrons dient, die Löslichkeit des Chlorsilbers erhöht.

Der Versuch wurde bei 16,5 ° C. ausgeführt.

Als ich jetzt mit einer Zehntelsilberlösung genau bis zur erwähnten Grenze zurücktitrirte, waren bei der mit 100 CC. Wasser versetzten Probe 29 Tropfen erforderlich, während die andere Probe nur 20 Tropfen verlangte.

Der Unterschied beträgt also 9 Tropfen oder 0,45 M. Silber, d. i. 0,6 Milligr. Chlorsilber, welche bei Anwendung der 100 CC. Wasser mehr aufgelöst wurden *).

Hieraus geht, in Verbindung mit S. 49, Folgendes hervor:

1. daß das salpetersaure Natron in der That die Veranlassung des durch Silber- und Kochsalzlösung entstehenden wechselseitigen Niederschlages ist;

2. daß die Menge des in Lösung gehenden Chlorsilbers zunimmt in dem Maaße, als die Flüssigkeit reicher an salpetersaurem Natron ist;

3. daß aber auch die Menge des gleichzeitig vorhandenen Wassers, und nicht blos die Menge des salpetersauren Natrons, hierbei ihren Einfluß geltend macht.

---

*) Wir finden hier einen Unterschied von 1/2 Tropfen zwischen 5 und 9: entweder müßte man statt 5 4 1/2, oder statt 9 10 erhalten haben. Aus dem Früheren geht hervor, daß das Eine genau das Doppelte des Andern sein muß.

Im Vorhergehenden habe ich stets den Ausdruck „Auflösung des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron" gebraucht, allein ich werde kaum nöthig haben, zu erinnern, daß wir grade hieran ein Beispiel dafür haben, was Berthollet näher angedeutet hat. Was wir bei der Silberprobe im Kleinen sehen, findet in größerem Maaßstabe statt, wenn man z. B. schwefelsaures Kali mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt (S. 16). In diesem Falle entsteht Chlorkalium und schwefelsaurer Kalk; allein die Menge des niedergeschlagenen Gypses ist viel geringer, als die des in der Wirklichkeit gebildeten.

Gebrauchen wir nun der Einfachheit halber das Wort Auflösung, so haben wir S. 16 angegeben, was darunter zu verstehen sei.

Ich stelle hier die Mengen von Chlorsilber, im Verhältnisse zu der Menge des auflösenden Salzes, sowie des Wassers, wie sie sich aus den angeführten Versuchen ergeben haben, noch einmal übersichtlich zusammen. Sämmtliche Angaben beziehen sich auf die Temperatur von 15—17° C.

Chlorsilber in Milligr. löslich	in salpeters. Natron in Grammen,	und Wasser in CC.
1,33	0,787	100
1,93	0,787	200
3,99	2,361	300
2,53	2,787	100.

Die erste Spalte enthält die Mengen von Chlorsilber, welche aus Lösungen von der Zusammensetzung, wie sie in der zweiten und dritten Spalte ausgedrückt ist, entweder durch Kochsalz- oder Silberlösung niedergeschlagen werden

können. Da die beiden letzteren Lösungen einander vollkommen äquivalent sind, so sind sie es auch in gleicher Weise mit dem in der ersten Spalte enthaltenen Chlorsilber.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron, sowie Alles, was damit in Zusammenhang steht, hört auf, richtig zu sein, sobald das Silber durch das Licht eine Veränderung erfahren hat. Zunächst ist alsdann etwas Chlor frei geworden, sodaß man nun eine größere Menge Silber nöthig hat, als die zuletzt zugesetzte Kochsalzmenge verlangt; außerdem ist aber auch das violett gewordene Chlorsilber in viel geringerem Grade löslich als das rein weiße. Bei dem Versuche mit 1 Grm. reinem Silber beobachtete ich, nachdem die Flüssigkeit durch Kochsalzlösung grade auf den neutralen Punkt gebracht war, daß, als sich das Chlorsilber nach Verlauf von 24 Stunden vollständig violett gefärbt hatte, zuerst 0,575 Milligr. Silber erforderlich waren, um das freigewordene Chlor zu binden und daß ferner von den Zehntelsilber- und Kochsalzlösungen, zur Erreichung der Grenzen eines sichtbaren Niederschlages, nicht, wie bisher, 20 Tropfen oder 1 CC., sondern nur 13 Tropfen oder 0,65 CC. bei 17° C. verbraucht wurden. — Ich zweifle keinen Augenblick daran, daß das möglichst vollständig durch das Licht zersetzte Chlorsilber in salpetersaurem Natron unlöslich ist.

Dieses bisher besprochene höchst bemerkenswerthe Verhalten des Chlorsilbers verdient aber noch nach andern Richtungen hin eine sorgfältige Prüfung.

In den meisten Fällen übt die Temperatur einen bedeutenden Einfluß auf die Löslichkeit der Körper in Flüssigkeiten aus. Sehr häufig wird dieselbe bei steigender Temperatur erhöht. — In welcher Weise äußert sich nun der Einfluß der Temperatur der in der Probeflasche enthaltenen Flüssigkeit auf die Menge des durch das salpetersaure Natron in derselben in Lösung gehaltenen Chlorsilbers?

Die Beantwortung dieser Frage bietet wiederum ein hohes Interesse, sowohl für das Probiren des Silbers selbst, als auch für die wissenschaftliche Untersuchung.

Der folgende Versuch wurde mit 1 Grm. reinem Silber bei einer Temperatur von 18 ° C. angefangen, und die Lösung mit 100 CC. normaler und hierauf mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines Niederschlages, hierauf bei derselben Temperatur mit Zehntelsilberlösung und endlich noch einmal mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Erreichung des Grenzpunktes versetzt.

Hierauf wurde die Temperatur der Flasche auf ungefähr 30 ° C. erhöht und der Inhalt bei dieser Temperatur mit Silberlösung bis zur Erreichung der äußersten Grenze eines Niederschlages versetzt. Alsdann steigerte ich die Temperatur auf 45 — 55 ° C. und unterhielt dieselbe eine Zeit lang oder stellte sie nach dem Umschütteln wieder her, ehe ich einen abermaligen Zusatz von Silber- oder Kochsalzlösung folgen ließ. Endlich ließ ich das Ganze bis auf etwa 25° C. erkalten.

Die Resultate sind wichtig genug, um sie hier vollständig mitzutheilen. Die Zehntellösungen wurden zu je 2 und 2 Tropfen zugesetzt und jedesmal genau bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages.

Bei 18° C.	Silberlösung		22	Tropfen.
„ 18° C.	Kochsalzlösung		22	„
„ 30° C. ungefähr,	Silber	„	35	„
bei 45°—55° C.	Kochsalz	„	60	„
„ 45°—55° C.	Silber	„	60	„
„ 45°—55° C.	Kochsalz	„	60	„ *)
bei 25° C. ungefähr,	Silber	„	47	„
„ 25° C.	Kochsalz	„	29	„

Die Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages ist hierbei nicht ein einziges Mal überschritten worden; allein der Einfluß der steigenden und fallenden Temperatur hat eine gewisse, aber unvermeidliche Anomalie hervorgerufen.

Fassen wir zunächst die ganze Menge des verbrauchten Silbers, sowie des Kochsalzes zusammen, so ergeben sich

Silber	Kochsalz
164 Tropfen oder 8,2 CC.	171 Tropfen oder 8,6 CC.

Die Uebereinstimmung ist vollkommen hinreichend und wir haben keineswegs ungenau gearbeitet. Der Versuch ergab am Schlusse fast dasselbe Resultat, wie am Anfange. Hätte man denselben bis zur Abkühlung auf 18°C. fortgesetzt, so würde man die erforderliche Quantität Zehntellösung auf 22 Tropfen, also genau auf die zu Anfang bei 18° C. erforderliche Menge herabsinken gesehen haben; da ich jedoch eine Färbung des Chlorsilbers befürchtete, so unterließ ich die weitere Fortsetzung.

*) Bei dieser Temperatur wurde der bei Zusatz der ersten 40 Tropfen entstandene Niederschlag jedesmal in der Flüssigkeit wieder aufgelöst; man muß daher genau beobachten, um den Niederschlag deutlich zu erkennen.

Das wichtigste Ergebniß besteht darin, daß bei einer Temperatur von 45—55° C. ungefähr dreimal so viel Chlorsilber in 0,787 Grm. salpetersaurem Natron und 100 CC. Wasser aufgelöst ist, als bei 18° C.

Beträgt die Menge des bei 15—17° C. auf diese Weise in Lösung bleibenden Silbers, wenn man bei der gewöhnlichen Probe mit 1 Grm. reinem Silber und 100 CC. Normallösung arbeitet, wie wir früher gesehen haben, 1 M., so beträgt dieselbe bei 45—55° C., unter sonst gleichen Umständen, 3 Milligrm., oder dreimal so Viel.

Wenn eine höhere Temperatur im Stande ist, die Menge des in Lösung gehenden Chlorsilbers zu vergrößern, und somit die Grenzen der Fällbarkeit durch Kochsalz oder Silber weiter auseinander zu rücken, so bewirkt eine niedrigere Temperatur grade das Gegentheil.

1 Grm. reines Silber wurde in 5 CC. Salpetersäure gelöst und mit 100 CC. normaler Kochsalzlösung bei 15 bis 17° C. niedergeschlagen, das Ganze hierauf auf 5° C. abgekühlt, mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages versetzt, alsdann wieder genau auf 5° C. abgekühlt und nun nach einander mit Silber- und Kochsalzlösung der wechselseitige Niederschlag bis zur bekannten Grenze hervorgerufen. Nach dem jedesmaligen Umschütteln wurde erst wieder Alles auf 5° C. abgekühlt. Die hierbei erzielten Resultate sind folgende:

Silber.	Kochsalz.
A 13 Tropfen	B 13 Tropfen
C 13 "	D 13 "

Man hatte also bei 5° C., um den wechselseitigen Niederschlag jedesmal bis zur äußersten Grenze zu führen, nur 13 Tropfen der Silber- und Kochsalzlösungen nöthig; 13 Tropfen = 0,65 Milligr. Silber oder der damit äquivalenten Kochsalzmenge.

Wir erhalten demnach folgende Reihe: In 0,787 Grm. salpetersaurem Natron und 100 CC. Wasser lösen sich

		Chlorsilber oder Silber in Milligrammen:	
bei	5° C.	0,86	0,65
„	15—17° C.	1,33	1,00
„	45—55° C.	3,99	3,00.

Es blieb nun noch übrig, den Einfluß von freier und überschüssiger Salpetersäure, sowie von salpetersaurem Kupferoxyd auf die Entstehung des wechselseitigen Niederschlages zu untersuchen. — Freie Salpetersäure hat man bei der gewöhnlichen Probe mit reinem Silber stets; salpetersaures Kupferoxyd findet sich bei den gewöhnlichen Proben der aus Silber und Kupfer bestehenden Legirungen. — Mit der Menge und Stärke der Salpetersäure nimmt man es in der Regel bei der Silberprobe nicht sehr genau, und die Menge des in Legirungen enthaltenen Kupfers ist sehr schwankend, weshalb man es auch bei der Silberprobe mit sehr wechselnden Mengen von salpetersaurem Kupferoxyd zu thun hat. Ueben diese beiden Faktoren irgend einen Einfluß aus, so müssen wir ihn kennen lernen.

Zu dem Ende wurden folgende Versuche angestellt:

a. 1 Grm. reines Silber wurde in 5 CC. Salpetersäure gelöst.

b. 1 Grm. reines Silber wurde in 10 CC. Salpetersäure gelöst.

c. 1 Grm. reines Silber und 1 Grm. Kupfer wurden in 7,5 CC. Salpetersäure gelöst.

Die Auflösungen wurden mit 100 CC. normaler und darauf mit Zehntelkochsalzlösung bei einer Temperatur von 16,5 ° C. bis zur äußersten Grenze eines sichtbaren Niederschlages versetzt.

Ich habe für die drei genannten Lösungen die Menge des Silbers bestimmt, welche nöthig ist, um nunmehr durch Zehntelsilberlösung die äußerste Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages zu erreichen. Es waren dazu bei 16,5° C. erforderlich:

für a 20 Tropfen
" b 22 "
" c 20 "

Diese Resultate stimmen so vollkommen mit den bereits früher (S. 34) auch mit chemisch reinem Silber erhaltenen überein, daß wir vollkommen zu der Annahme berechtigt sind, daß bei derselben Temperatur der Probeflaschen die Gegenwart einer großen Menge von Salpetersäure oder Kupfer durchaus keinen Einfluß auf die Entstehung des wechselseitigen Niederschlages ausübe. Es schien mir überflüssig, den Versuch mit Kochsalz und wieder zurück mit Silber noch weiter fortzusetzen; denn was man einmal sorgfältig beobachtet hat, bleibt unter denselben Umständen stets constant. S. 24 sahen wir, daß sich Chlorsilber mehr oder weniger in starker und verdünnter Salpetersäure auf=

löst. Dasselbe findet auch bei einer Lösung von salpetersaurem Kupferoxyde statt, allein in zu geringem Grade, um bei der Silberprobe bemerkbar zu sein.

Aus den im Verlaufe der Betrachtungen dieses wichtigen Kapitels gewonnenen Resultaten ergeben sich nunmehr diese Schlußfolgerungen:

Die Silberprobirmethode auf nassem Wege schließt, selbst bei Untersuchung von chemisch reinem Silber, Fehlerquellen in sich ein, welche in Zusammenhang stehen: 1) mit der Menge des vorhandenen salpetersauren Natrons; 2) mit der Menge des angewandten Wassers; 3) mit der Temperatur.

Für die praktische Anwendung dieser Methode verdient vor Allem grade der letzte Punkt eine sehr sorgfältige Berücksichtigung; die Menge des Wassers mag auch bei der Silberprobe um 2 oder 3 CC. differiren, ohne daß man deshalb einen merklichen Unterschied wahrnehmen wird. Was aber die Menge des salpetersauren Natrons betrifft, so kann diese verschieden sein, insofern man bei Legirungen nicht immer ausgeht von — nicht 1000 Milligrm. der Legirung, sondern von — 1000 Milligr. in der zu probirenden Legirung enthaltenem Silber, um in jedem Falle 0,787 Grm. salpetersaures Natron in der Lösung zu haben. Man habe z. B. eine Legirung von $^{775}/_{1000}$ zu probiren. Alsdann wäge man ab $775 : 1000 = 1000 : x$; $x = 1,2903$, worin 1000 Thle. Silber enthalten sind; 1000 Thle. Silber liefern aber stets die constante Menge von salpetersaurem Natron.

Vielleicht wendet man mir ein, daß das Letztere deshalb

der Fall sei, weil man stets dieselbe Pipette gebraucht, gefüllt mit 100 CC. Normallösung; allein ich erwidere hierauf, es muß deshalb stets so sein, nicht weil man dieselbe Pipette gebraucht, sondern weil jede andere Menge von salpetersaurem Natron in der Lösung andere Resultate liefert, in dem Falle wenigstens, wenn man mit Kochsalz bis zur Grenze eines Niederschlages fällt.

Glücklicherweise sind es der Stoffe nur wenige, die bei der Silberprobe zugegen sind und, wie das salpetersaure Natron, einen störenden Einfluß äußern. — In Betreff dieses Punktes will ich noch folgende Versuche hier mittheilen.

Bei einer später zu erwähnenden Silberprobe, wobei neben 1 Grm. reinem Silber noch 0,5 Grm. schwefelsaures Manganoxydul, 0,4 Grm. Cadmium, 0,1 Grm. Eisen und 0,5 Grm. Zink in der salpetersauren Lösung enthalten waren, wurde nach beendigter Probe, bei 16 ° C., mit Silberlösung bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zurücktitrirt.

Dasselbe geschah bei einer Probe mit 1 Grm. Silber und 0,6 Grm. schwefelsaurem Nickeloxydul, sowie bei einer andern mit 1 Grm. Silber und 0,1 Grm. oxalsaurem Kobaltoxydul.

Die Nitrate dieser sämmtlichen Metalle übten keinen merklichen Einfluß auf die Menge des Silbers aus, welche, nachdem man mit Kochsalzlösung die äußerste Grenze des Niederschlages erreicht hatte, erforderlich war, um wieder mit Silberlösung bis zu jener Grenze zurückzutitriren. Ich erhielt folgende Resultate:

Reines Silber . .	20	Tropfen
dito	20	„
Mangan, Eisen, Cadmium, Zink	20	„
Nickel.	20	„
Kobalt	20	„

Bei diesen sämmtlichen Nitraten ist auch nicht der geringste Einfluß auf die Löslichkeit des Chlorsilbers zu bemerken. Wenn ich auch keineswegs in Abrede stellen will, daß sie irgend einen Einfluß äußern, so liegt derselbe doch jedenfalls außerhalb der Grenzen der bei der Silberprobe möglichen Wahrnehmung.

Anders verhält es sich mit den salpetersauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, wovon weiter unten, in dem Kapitel über die Aequivalentgewichte des Silbers und des Kochsalzes, die Rede sein wird.

Viertes Kapitel.

Nähere Untersuchung über das Verhalten des Chlorsilbers gegen Wasser und Säuren.

Wir haben noch einige auf das Verhalten des Chlorsilbers bezügliche eigenthümliche Erscheinungen näher zu betrachten, die uns zum Theil bei der gewöhnlichen Silberprobe, zum Theil unter andern Umständen entgegentreten, und zur Erklärung derselben förderlich sein können.

1) Möchte ich näher besprechen, daß die Menge des salpetersauren Natrons bei der gewöhnlichen Silber-

probe ein Hauptfaktor ist, und daß man es daher nicht mit einer bloßen Auflösung von Chlorsilber in Wasser zu thun hat.

Ich will hierbei an das S. 24 bereits Gesagte erinnern, daß, wenn man in 100 CC. Wasser (= 100,000 Milligrm.) 1 Tropfen Silberlösung (= 1/20 Milligr. Silber) bringt, und dazu noch 1 Tropfen Kochsalzlösung setzt, sodaß die darin enthaltene Menge Kochsalz dem zugesetzten Silber grade äquivalent ist, man keinen Niederschlag beobachtet. Ein Zweimillion-Theil Silber läßt sich also im Wasser nicht mehr nachweisen, selbst dann nicht, wenn das Wasser Salpetersäure enthält.

Daß indessen das Chlorsilber in zwei Million-Theilen Wasser wohl suspendirt, nicht aber aufgelöst ist, daß das Chlorsilber nur in Folge der außerordentlich feinen Vertheilung der Wahrnehmung durch das Auge entzogen wird, scheint mir folgender Versuch zu bestätigen. Giebt man nämlich zu 100,000 Milligr. Wasser 2 Tropfen der obenerwähnten Silberlösung, welche zusammen 1/10 Milligrm. Silber enthalten, und fügt alsdann 2 Tropfen Kochsalzlösung hinzu, die zusammen eine dem Silber äquivalente Menge ausmachen, so beobachtet man die Entstehung einer milchigen Trübung. Ein Million-Theil Silber läßt sich demnach, in Form von Chlorsilber, im Wasser als Niederschlag erkennen; selbst noch in dem Falle, wenn eine geringe Menge freier Salpetersäure zugegen ist. — Wenn daher Chlorsilber in Wasser löslich ist, so erfordert 1 Thl. Silber, in Form von Chlorsilber, mehr als eine Million Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, um gelöst zu werden.

Wir wollen jetzt an dieser Stelle, ganz unabhängig von den bereits früher darüber mitgetheilten Versuchen, zusehen, ob das Wasser, oder vielmehr das darin aufgelöste salpetersaure Natron, bei der gewöhnlichen Silberprobe die Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages bedingt.

Die Sache läßt sich auf einfache Weise darthun.

a. In eine Probirflasche mit 100 CC. Wasser von 22° C. wurden 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und 10 Tropfen Zehntelsilberlösung gebracht. Die Tropfen hatten die S. 33 angegebene Stärke; ein Tropfen Silberlösung enthielt demnach $\frac{1}{20}$ Milligr. Silber, und 1 Tropfen Kochsalzlösung eine genau damit äquivalente Menge Kochsalz. 100,000 Thle. Wasser enthielten die einem halben Milligrm. Silber entsprechende Menge Chlorsilber, sodaß auf 1 Thl. Silber 200,000 Thle. Wasser kommen.

b. In eine Probirflasche mit 100 CC. Wasser von 22° C. wurden 0,787 Grm. salpetersaures Natron (d. i. die bei der gewöhnlichen Silberprobe mit 1 Grm. Silber durch Zusatz von Kochsalz gebildete Menge), darauf 10 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung und zuletzt 10 Tropfen Zehntelsilberlösung gebracht.

In diesem Falle war daher auch 1 Thl. Silber als Chlorsilber in 200,000 Thln. Wasser vertheilt; außerdem aber enthielt die Lösung noch so viel salpetersaures Natron, als bei einer gewöhnlichen Silberprobe mit 1 Grm. reinem Silber.

Die in beiden Fällen erhaltenen trüben Flüssigkeiten wurden, unter Lichtabschluß, in den Probirflaschen in Wasser von 75° C. gebracht, worauf man vollständig wasser=

helle Lösungen erhielt. Als hierauf die Temperatur wieder auf 22 ° C. gesunken war, blieb *b* vollkommen klar, während man in *a* eine starke Trübung beobachtete *).

Aus diesen einfachen Versuchen folgt:

α. Daß sich in höherer Temperatur 0,665 Milligr. Chlorsilber in 100 CC. Wasser und 0,787 Grm. salpetersaurem Natron auflösen, und daß sich eine gleiche Menge Chlorsilber in 100 CC. heißem Wasser und der geringen Menge salpetersaurem Natron auflöst, welche 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und einer gleichen Quantität Zehntelsilberlösung entspricht.

Die Menge des Silbers beträgt 0,5 Milligrm., die des salpetersauren Natrons 0,3935 Milligrm. und die des gebildeten Chlorsilbers 0,665 Milligrm. Demnach lösen sich 0,665 Milligrm. Chlorsilber in 0,3935 Milligrm. salpetersaurem Natron bei einer Temperatur von ungefähr 70 bis 75 ° C. und bei Gegenwart von 100 CC. Wasser.

β. Daß das Chlorsilber, nachdem sich die Flüssigkeit bis zu 22 ° C. abgekühlt hat, in 100 CC. einer Flüssigkeit gelöst bleibt, welche einen Ueberschuß an salpetersaurem Natron, nämlich auf 0,00665 Grm. Chlorsilber 0,787 Grm. jenes Salzes enthält; daß sich dagegen bei einer Temperatur von 22° C. das Chlorsilber in Form eines Nieder-

*) Der in *a* erhaltene graue, krystallinische Niederschlag ist, wie S. 56 hinlänglich erörtert wurde, Chlorsilber. Man halte ihn für nichts Anderes, als Chlorsilber; man müßte dann etwa den unmittelbar nach Zusatz von Kochsalz in der Silberlösung entstehenden amorphen, weißen, flockigen Niederschlag nicht dafür halten wollen, der schon in sehr geringer Menge ein viel größeres Volumen ausmacht, als das graue, krystallinische Chlorsilber.

schlages ausscheidet, wenn die betreffende Flüssigkeit auf 100 CC. Wasser und 0,00665 Grm. Chlorsilber nur 0,003935 Grm. salpetersaures Natron enthält.

Fassen wir dieses mit dem bereits oben Mitgetheilten zusammen, so stellen sich nunmehr folgende Resultate heraus:

In Form von Chlorsilber ist

a. 1 Thl. Silber in 2,000,000 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr unterscheidbar.

b. 1 Thl. Silber in 1,000,000 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur deutlich sichtbar, und befindet sich demnach nicht darin aufgelöst.

c. 1 Thl. Silber in 200,000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 0,79 Thln. salpetersaurem Natron sehr deutlich zu erkennen, bei 75° C. dagegen in dieser Flüssigkeit gelöst, nach dem Erkalten aber wieder sehr deutlich sichtbar.

d. 1 Thl. Silber in 200,000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 1574 Thln. salpetersaurem Natron sehr deutlich zu erkennen, bei 75° C. aufgelöst und bleibt nach dem Erkalten vollständig in Lösung.

Bei der gewöhnlichen Silberprobe ist es also keineswegs das Wasser allein, wodurch das Chlorsilber in Lösung gehalten wird, ebenso wenig wie das Wasser, in Verbindung mit derjenigen Quantität salpetersaurem Natron, welche mit der zur Zeit des neutralen Punktes in Lösung befindlichen Menge Chlorsilber im Aequivalentverhältnisse steht: sondern das im Uebermaaße vorhandene salpetersaure Natron trägt sehr Viel dazu bei, daß bei der gewöhn-

lichen Silberprobe so viel Chlorsilber in Lösung bleibt, als man in Wirklichkeit gelöst findet.

Durch diese Thatsachen tritt die Erscheinung in gewisser Beziehung aus der Reihe der chemischen heraus und in die der physikalischen Erscheinungen ein. Allein man würde sich sehr von der Wahrheit entfernen, wollte man dieselbe deshalb der Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser zuschreiben.

2) Daß die Erscheinung nicht einer einfachen Auflösung in Wasser zugeschrieben werden darf, läßt sich auf mancherlei Art zeigen.

a. Setzt man in eine Flasche mit 100 CC. Wasser 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und ebensoviel Zehntelsilberlösung, und bewahrt das Ganze unter Abschluß des Lichtes auf, so bleibt die Flüssigkeit, selbst nach Verlauf von 24 Stunden bei einer Temperatur von 22° C., ebenso trüb wie sie bald nach der Vermischung war.

Hier haben wir wieder ½ Milligr. Silber auf 100,000 Milligrm. Wasser und zugleich noch 0,3935 Milligrm. salpetersaures Natron.

b. Giebt man zu 100 CC. Wasser 10 Tropfen Zehntellösung von Kochsalz und ebensoviel von Silber, fügt dazu noch 0,787 Grm. salpetersaures Natron, und bewahrt das Ganze unter denselben Bedingungen auf, als bei *a*, so ist die Trübung nach 24 Stunden viel geringer, als bei *a.*

Bei dieser zweiten Probe ist ebenfalls ½ Milligrm. Silber in 100,000 Milligrm. Wasser enthalten, allein außerdem befinden sich darin 787 Milligrm. salpetersaures Natron, also 200 Mal mehr, als in der Probe *a.*

Durch diese einfachen Versuche ist somit aufs Neue der Beweis geliefert, daß die Menge des bei einer gewöhnlichen Silberprobe vorhandenen salpetersauren Natrons in sehr hohem Grade zu der Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages beiträgt, oder mit andern Worten, daß das salpetersaure Natron Chlorsilber aufzulösen vermag.

Ferner lehren uns diese Versuche, daß die kleine Menge salpetersauren Natrons, welche sich in 100 CC. Wasser aus 10 Tropfen der Zehntellösungen durch Wechselzersetzung bildet (0,003935 Grm.), nicht im Stande ist, eine äquivalente Menge Chlorsilber in Auflösung zu bringen.

Ich will damit keineswegs in Abrede stellen, daß diese kleine Menge des salpetersauren Natrons auch eine kleine Menge Chlorsilber auflöst. Wie Viel man auch von einem Körper zur Auflösung einer deutlich erkennbaren Menge eines andern Stoffes nöthig haben mag, so kann doch auch selbst eine geringe Menge des Ersteren nicht ganz ohne Wirkung sein. Wahrnehmbar kann freilich in diesem Falle der aufgelöste Körper nicht sein.

3) Daß sich indessen bei der Auflösung des Chlorsilbers das Wasser nicht indifferent verhält, liegt in der Natur der Sache begründet. Denn die Löslichkeit eines jeden in einer wässerigen Flüssigkeit mehr oder weniger löslichen Körpers muß in gradem Verhältnisse zu der steigenden Menge des Wassers stehen.

Bei der gewöhnlichen Silberprobe bei einer Temperatur von 16 — 17° C. lösen sich in den 100 CC. Flüssigkeit, worin 0,787 Grm. salpetersaures Natron enthalten sind, 1,33 Milligrm. Chlorsilber auf. Enthält eine solche Probe

dagegen 100 CC. Wasser mehr, so beträgt die Menge des aufgelösten Chlorsilbers 1,93 Milligrm. (S. 50 ff.), also ungefähr ½ Milligrm. mehr.

Hieraus darf man jedoch nicht etwa den Schluß ziehen, daß sich in 100 CC. reinem Wasser bei 16—17° C. 0,6 Milligrm. Chlorsilber auflösen, weil man es eben hier nicht mit reinem Wasser zu thun hat. — Ueberdies weiß man es ja hinlänglich vom Auswaschen des Chlorsilbers auf dem Filter, daß seine Löslichkeit in Wasser so bedeutend nicht sein kann.

4) In dem vorhergehenden Kapitel habe ich einen Versuch mitgetheilt, der jedenfalls alle Beachtung verdient. Wir sahen daselbst, daß in einer gewöhnlichen Silberprobe, wobei 787 Milligrm. salpetersaures Natron in der Lösung enthalten waren, in dem Maaße, als die Temperatur erhöht wurde, auch die Menge des aufgelösten Chlorsilbers zunahm. So werden z. B. von 100 CC. oder 100,000 Thln. Wasser (S. 58):

		Chlorsilber	Silber
		aufgelöst:	
bei	5° C.	0,86 Milligr.	0,65 Milligr.
„	15°—17° C.	1,33 „	1,0 „
„	45°—55° C.	3,99 „	3 „

Drücken wir diese Mengen, wodurch der wechselseitige Niederschlag erhalten werden kann, in Tropfen der Zehntelkochsalz- und Silberlösungen aus, deren jeder $^1/_{20}$ Milligr. Silber entspricht, so erhalten wir

bei	5° C.	13 Tropfen
„	15°—17° C.	20 „
„	45°—55° C.	60 „

Als ich zu der gewöhnlichen Silberprobe bei 17 — 18 ° C., die bereits 0,787 Grm. salpetersaures Natron enthielt, außerdem noch 2 Grm. des letzteren Salzes setzte, waren zur Hervorbringung des wechselseitigen Niederschlages 38 Tropfen der Zehntellösungen nöthig. Es blieben demnach 2,53 Milligr. Chlorsilber im Ganzen und 1,2 Milligr. mehr gelöst, als vorher ohne Zusatz der 2 Grm. salpetersauren Natrons der Fall gewesen war.

So lautete das bei 17 — 18 ° C. erhaltene Resultat (S. 50).

Ich stellte nun nachfolgenden Versuch an. Ich führte eine gewöhnliche Silberprobe bei 25 ° C. mit 1 Grm. Silber aus, und gebrauchte jedesmal bis zur Erreichung der Grenze des wechselseitigen Niederschlages 32 Tropfen der Zehntellösungen, was dadurch seine Bestätigung erhielt, daß ich die Flüssigkeit auf den neutralen Punkt prüfte. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit unsern früheren Versuchen (S.55 u. 56) überein.

Gleichzeitig machte ich noch eine andere gewöhnliche Silberprobe, setzte derselben aber 2 Grm. salpetersaures Natron hinzu. Die Temperatur betrug ebenfalls 25 ° C.

In diesem Falle waren 38 Tropfen der Zehntellösungen zur Erreichung der Grenzen des wechselseitigen Niederschlages erforderlich. Dieses Resultat wurde durch die Bestimmung des neutralen Punktes bestätigt.

Im Ganzen hatten daher die 2 Grm. salpetersaures Natron in diesem Falle bei 25 ° C. nur 6 Tropfen der Zehntellösungen mehr verlangt, als die 0,787 Grm. desselben Salzes, unter sonst gleichen Umständen, das heißt:

a. bei 25 ° C. lösen 100,000 Thle. Wasser, denen etwas freie Salpetersäure und 0,787 Grm. salpetersaures Natron eingemischt sind, 2,128 Milligr. Chlorsilber;

b. hatte man aber, bei Wiederholung desselben Versuches, unter Beibehaltung der Temperatur von 25 ° C., absichtlich noch 2 Grm. salpetersaures Natron hinzugegeben, so lösten sich 2,526 Milligrm., oder ⅕ Chlorsilber mehr.

Bei einer Temperatur von 15—17° C. stellte sich folgendes Ergebniß heraus:

a. Bei der gewöhnlichen Silberprobe, mit 0,787 salpetersaurem Natron, lösten sich 1,33 Chlorsilber.

b. Kamen dazu noch 2 Grm. salpetersaures Natron, so stieg die Menge des gelösten Chlorsilbers auf 2,53.

Daraus ergeben sich für uns folgende Schlüsse: „Daß eine dreifache Menge salpetersauren Natrons nicht in höherem Grade lösend auf das Chlorsilber einwirkt, als dies bei der gewöhnlichen Silberprobe, mit einer einfachen Menge jenes Salzes, durch eine Temperaturerhöhung von 9—10 ° C. der Fall ist, und daß ferner, wenn durch Zusatz einer größeren Menge salpetersauren Natrons die Löslichkeit des Chlorsilbers erhöht worden ist, dieses größere Auflösungsvermögen der Flüssigkeit bei höheren Temperaturgraden bedeutend vermindert wird, wenn die Menge des Wassers stets dieselbe bleibt."

Diese Erscheinung bietet durchaus keine Anomalie. Sie findet ihre Erklärung bereits in dem oben erwähnten Versuche (S. 65), wobei 10 Tropfen Zehntelsilberlösung und ebensoviel Zehntelkochsalzlösung in 100 CC. Wasser einen Niederschlag von 0,665 Milligr. Chlorsilber gaben,

welcher sich in dieser Menge Wassers, unterstützt durch 0,3935 Milligr. salpetersaures Natron, beim Erwärmen vollständig auflöste, während doch 1 Milliontheil Silber in Form von Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich ist, selbst dann noch, wenn das Wasser eine einem Milliontheile Silber entsprechende Menge von salpetersaurem Natron aufgelöst enthält.

5) Da es überhaupt keinen vollkommen unlöslichen Körper giebt, so kann auch das Chlorsilber kein solcher sein. Allerdings kann man die Frage aufwerfen: Wie verhält sich das Chlorsilber gegen reines Wasser? und welchen Einfluß übt diese Löslichkeit auf die Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages bei der Silberprobe aus?

Bekanntlich kann man das im Dunkeln gefällte Chlorsilber mit Wasser auswaschen, ohne daß sich durch Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz die geringste Spur von Silber in dem Filtrate nachweisen läßt.

Diese wohlbekannte Thatsache hat zu dem Ausspruche Veranlassung gegeben, daß das Chlorsilber in Wasser unlöslich sei, während man doch eigentlich nichts Anderes darunter versteht, als daß uns die Mittel fehlen, das während des Auswaschens aufgelöste Chlorsilber zu entdecken.

Die Sache verhält sich anders, sobald man Chlorsilber und Wasser im Dunkeln *mehrere Stunden mit einander in Berührung* läßt. Mag dies nun bei gewöhnlicher Sommertemperatur, z. B. bei 22 ° C., oder bei einer höheren Temperatur geschehen, so wird doch stets eine wahrnehmbare Menge Chlor in die wässerige Lösung übergehen.

Hat nun hier eine Auflösung von Chlorsilber stattgefunden? Folgende Versuche werden uns darüber aufklären.

a. Chlorsilber von einer gewöhnlichen Silberprobe mit 1 Grm. Silber, die auf den neutralen Punkt gebracht war, wurde, nachdem es von dem Filtrate getrennt worden war, in derselben Flasche wiederholt tüchtig mit Wasser ausgewaschen und so von jeder Spur salpetersauren Natrons befreit. Freies salpetersaures Silberoxyd oder freies Kochsalz konnten ebenso wenig zugegen sein. In die Flasche mit dem Chlorsilber brachte ich alsdann 100 CC. reines Wasser, schüttelte wiederholt um (Alles wurde im Dunkeln vorgenommen) und ließ das Ganze nun 24 Stunden im Dunkeln bei 20—22° C. stehen. Die klare Flüssigkeit wurde hierauf in zwei Bechergläser vertheilt und das eine mit 5 Tropfen Zehntelsilber-, das andere mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung versetzt. Die Silberlösung brachte einen deutlichen Niederschlag hervor; der Niederschlag mit Kochsalz aber war so gering, daß ich seine Existenz nicht mit Sicherheit behaupten darf.

Es wurde hiernach im Verlauf von 24 Stunden im Dunkeln bei 20—22° C. eine Spur von Chlorsilber in dem Wasser zersetzt, und in Folge davon Chlor (in Form von Chlorwasserstoffsäure) in der Flüssigkeit aufgelöst (S. 21). Silber konnte in dieser Flüssigkeit mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden; das Chlor dagegen ganz deutlich.

Dieser Versuch liefert daher keineswegs eine Bestätigung für die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in Wasser; vielmehr zeigt derselbe, daß eine geringe Menge Chlorsilber zersetzt,

und das Silber abgeschieden worden war, während man das Chlor in der Lösung fand.

b. Dasselbe Chlorsilber, welches in der Flasche zurückgeblieben war, wurde im Dunkeln wiederholt mit Wasser ausgewaschen, darauf mit 100 CC. Wasser versetzt und in der Flasche an einem dunkeln Orte eine halbe Stunde lang auf 75 ° C. erwärmt. Die klare, in zwei Bechergläser ausgegossene Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten. Hierauf wurden in das eine Becherglas 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, in das andere 5 Tropfen Zehntelsilberlösung zu der lauwarmen Flüssigkeit gegeben. Letztere bewirkten einen reichlichen Niederschlag; die Kochsalzlösung brachte zwar einen sichtbaren, aber bedeutend geringeren Niederschlag hervor. Nachdem in beiden Bechergläsern die Temperatur bis auf 22 ° C. gesunken war, zeigte sich die mit 5 Tropfen Silberlösung versetzte Flüssigkeit um Vieles trüber, als die andere, mit Kochsalzlösung versetzte.

Ich habe diesen Versuch mehrere Male, und stets mit demselben Erfolge, unter Anderm auch mit solchem Chlorsilber wiederholt, welches nicht durch Kochsalz, sondern durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, auf den neutralen Punkt gebracht und mit Wasser tüchtig ausgewaschen worden war. — Ob man die warmen, oder die hierauf wieder abgekühlten Flüssigkeiten der Untersuchung unterwirft, so findet man doch in allen Fällen eine das Silber bedeutend überwiegende Menge Chlor in der Flüssigkeit aufgelöst.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Chlorsilber in fortwährendem Contacte mit reinem Wasser

von 20—22° C. und vorzugsweise von 75° C. in der That gelöst wird. Allein es fragt sich, ob es eine bloße Auflösung ist, ähnlich wie die des schwefelsauren Natrons in Wasser? Besonders bei dem Erwärmen war eine sehr merkliche Menge Chlor in Form von Chlorwasserstoffsäure frei geworden, es mußte sich demnach auch eine sehr wahrnehmbare Menge Chlorsilber zersetzt haben, weil eben die Zehntelsilberlösung in der einen Hälfte der Flüssigkeit einen so viel bedeutenderen Niederschlag als Zehntelkochsalzlösung in der andern Hälfte hervorbrachte.

Wir müssen daher annehmen, daß die Temperatur von 75° C. zersetzend auf das im Dunkeln unter Wasser befindliche Chlorsilber einwirkt und dasselbe in metallisches Silber, welches ungelöst zurückbleibt und Chlor, welches höchst wahrscheinlich, unter Zersetzung des Wassers, als Chlorwasserstoffsäure in Lösung bleibt, zerlegt. Letztere befördert nunmehr die an und für sich unbemerkbare Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser und ist die Ursache, daß dieselbe jetzt bemerkbar und sogar deutlich erkennbar wird.

Ob sich Chlorsilber überhaupt in reinem Wasser löst, kann daher durch diese Versuche nicht bewiesen werden; da man weder bei einer Temperatur von 22° C. noch von 75° C. im Stande ist, eine Spur von Silber in dem Wasser nachzuweisen. Oder wenn es der Fall ist, so findet man gleichzeitig freie Chlorwasserstoffsäure, von zersetztem Chlorsilber herrührend, welche nun ihrerseits in dem Grade lösend auf das Chlorsilber einwirkt, daß man in der That Spuren von Silber in der Flüssigkeit findet.

Bei allen über diesen Punkt angestellten Versuchen,

wobei stets äquivalente Mengen Kochsalz und Silber in der Flüssigkeit waren, sodaß dieselbe weder mit Silber noch mit Kochsalz eine Spur eines vorwaltenden Niederschlages lieferte, und wobei ich entweder im Dunkeln erwärmte, oder die Probeflasche bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden im Dunkeln stehen ließ, enthielt die Flüssigkeit eine solche Menge Chlor, in Form von Chlorwasserstoffsäure, daß eine Silberlösung jedesmal in der einen Hälfte einen viel voluminöseren Niederschlag hervorrief, als dies bei Zusatz einer gleichen Menge Kochsalzlösung in der andern Hälfte der Fall war. So trat dieser Unterschied z. B. bei den Versuchen a und b S. 64 sehr deutlich hervor.

Demnach besitzt auch die Wärme, wenngleich in geringerem Grade als das Licht, die Eigenschaft, Chlorsilber unter Wasser zu zersetzen; und während diese Zersetzung bei absichtlich erhöhter Temperatur rasch erfolgt, findet sie zwar bei gewöhnlicher ebenso gut statt, erfordert aber eine viel längere Zeit.

Ob Wärme und Licht das Chlorsilber in gleicher Weise zersetzen, läßt sich bis jetzt noch schwierig entscheiden. Unter dem Einflusse des Lichtes zerlegt sich das Chlorsilber in Silberchlorür und freies Chlor. Aus dem ersteren läßt sich durch Behandlung mit Ammoniak wiederum Chlorsilber erhalten und gleichzeitig metallisches Silber absondern (S. 19 ff.), während das in der Flüssigkeit vertheilte Chlor, unter Zersetzung des Wassers, Chlorwasserstoffsäure bildet und eine Entwickelung von Sauerstoff veranlaßt. Aus dem weißen Chlorsilber entwickeln sich, wenn es unter Wasser dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt ist, fortwährend eine

Menge kleiner Gasblasen, die wohl nichts Anderes als Sauerstoff sein können.

Beim Erwärmen färbt sich das weiße Chlorsilber, wenn es sich an einem dunkeln Orte unter Wasser befindet, nicht violett, sondern grau. Da sich hierbei Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit nachweisen läßt, so scheint die höhere Temperatur, unter Zutritt der Elemente des Wassers, eine Zersetzung des Chlorsilbers in Chlorwasserstoffsäure und Silberoxyd zu bewirken, welche, wenn sie einmal in geringen Mengen im freien Zustande bestehen, sich einander nicht neutralisiren und sich nicht in Chlorsilber und Wasser zerlegen, sondern vielmehr als Chlorwasserstoffsäure und Silberoxyd neben einander bestehen können.

Da nun aber das Silberoxyd unlöslich ist, so muß man natürlich, wie dies der Versuch auch jedesmal bestätigt hat, in solchen Fällen durch Zehntelsilberlösung einen viel stärkeren Niederschlag als durch Zehntelkochsalzlösung entstehen sehen.

Setzt man die unter 5 angeführten Versuche *a* und *b* längere Zeit fort, entweder indem man einfach das Chlorsilber unter Wasser mehrere Tage lang an einem dunkeln Orte aufbewahrt, oder indem man die Flasche mit dem unter Wasser befindlichen Chlorsilber einige Stunden im Dunkeln in lauwarmem Wasser stehen läßt, so erzeugt Kochsalz in der Flüssigkeit stets schwache Niederschläge, während die durch Silberlösung bewirkten Niederschläge in demselben Maaße stärker werden, als man das Erwärmen länger fortgesetzt hatte.

6) Setzt man zu 100 CC. destillirten Wassers, welches

im Dunkeln im Kochen erhalten wird, 40 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und ebenso viel Zehntelsilberlösung, so beobachtet man, daß sich der gebildete Niederschlag von Chlorsilber (=2 Milligr. Silber) vollständig auflöst. — Eine viel größere Menge Chlorsilber ist die Flüssigkeit nicht im Stande aufzunehmen.

Stellt man denselben Versuch mit Zehntellösungen von Chlorwasserstoffsäure und Silber an, so erhält man ungefähr dasselbe Resultat. Es scheint jedoch, als ob in diesem Falle die Löslichkeit des Chlorsilbers etwas geringer wäre, was sich indessen auf diese Weise nicht mit Sicherheit bestimmen läßt.

Beim Erkalten werden beide Flüssigkeiten dem Anscheine nach gleichmäßig getrübt. Bei wiederholtem Erhitzen — vorausgesetzt, daß man 100 CC. Wasser habe — lösen sich beide Niederschläge wieder vollständig auf. Und dampf man die Flüssigkeit ein, so muß erst eine beträchtliche Menge derselben verdunstet sein, ehe ein Niederschlag oder auch nur eine Spur von Trübung entsteht*).

Beide Versuche deuten auf eine chemische Umsetzung hin, die während des Erhitzens stattgefunden hat. Um 2 Milligr. Silber, in Form von Chlorsilber, in 100 CC. der beiden Flüssigkeiten in Lösung zu bringen, müssen letztere vollständig bis zum Kochen erhitzt werden; allein einmal hell geworden, reicht eine viel geringere Menge

*) Man ist hierbei leicht einer Täuschung ausgesetzt, indem sich während des Verdampfens, wobei die Flüssigkeit völlig klar bleibt, fein vertheiltes Chlorsilber durch Capillarität an den Wandungen des Gefäßes hinaufzieht und sich über das Niveau der Flüssigkeit erhebt.

derselben hin, um das sich beim Erkalten sofort abscheidende Chlorsilber bei 100 ° C. in Auflösung zu halten.

In dem Versuche, wobei man Kochsalz zur Fällung verwendet hatte, befindet sich daher bei 100° C. in 100 CC. Flüssigkeit, so lange diese hell ist, keine Spur von Chlorsilber, sondern AgO. NO_5 und Na Cl. Alles, was zu Anfang vorübergehend in NaO. NO_5 und Ag Cl umgesetzt wurde, büßt in höherer Temperatur seine Existenz wieder ein. Diese Erscheinung erklärt sich daher sehr einfach auf folgende Weise: In 100 CC. kochendem Wasser können Kochsalz und salpetersaures Silberoxyd (letzteres bis zu einer 2 Milligr. Silber entsprechenden Menge) neben einander bestehen, ohne sich wechselseitig zu zersetzen.

Ebenso können salpetersaures Silberoxyd (bis zu einer 2 Milligr. Silber entsprechenden Menge) und eine damit äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure in 100 CC. kochendem Wasser neben einander bestehen, ohne daß die Bildung von Chlorsilber stattfindet.

Theilt man die heiße, klare Flüssigkeit, welche einen Zusatz von Kochsalz erhalten hat, in zwei gleiche Theile, und giebt zu der einen Hälfte 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und zu der andern 5 Tropfen Zehntelsilberlösung, so beobachtet man in beiden die Entstehung eines dem Anscheine nach gleich starken, reichlichen Niederschlages.

Ganz dasselbe ist der Fall, wenn man die warme, klare Flüssigkeit, worin Chlorwasserstoffsäure und Silber neben einander in Lösung sind, halbirt, und die eine Hälfte mit 5 Tropfen Zehntelchlorwasserstoffsäure, die zweite mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung versetzt. In beiden entsteht

ein dem Anscheine nach gleich starker Niederschlag von Chlorsilber.

Die Niederschläge hören jedoch auf, gleich zu sein, sobald sich durch Abkühlung ein Theil in fester Form ausgeschieden hat. In diesem Falle zeigt salpetersaures Silberoxyd eine größere Menge Chlor an, als die Menge des durch Kochsalz oder Chlorwasserstoffsäure angezeigten Silbers beträgt (siehe S. 74).

So lange die vorhandenen Mengen von Silber und Kochsalz oder Chlorwasserstoffsäure einander äquivalent sind, entsteht kein Chlorsilber; allein sobald entweder das Silber einerseits, oder das Kochsalz resp. die Chlorwasserstoffsäure andrerseits vorherrschen, findet augenblicklich die Bildung von Chlorsilber statt. — Und man sieht ein, daß die Bildung dieses Chlorsilbers eine äquivalente Menge des resp. Fällungsmittels erfordert, also z. B. von Chlorwasserstoffsäure ebenso viel, als ob in der Flüssigkeit noch keine Spur derselben enthalten wäre.

7) Chlorwasserstoffsäure schlägt aus löslichen Silbersalzen Chlorsilber nieder. Wie verhält es sich hierbei in Betreff der Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages, in Vergleich mit dem Falle, wobei man Kochsalz zur Fällung verwendet hatte? Diesen Punkt habe ich nicht näher erörtert, sondern S. 25 blos erwähnt, daß Chlorwasserstoffsäure, sowohl im concentrirten als auch verdünnten Zustande, wahrnehmbare Mengen von Chlorsilber auflöst, und daß diese Löslichkeit sowohl mit der steigenden Temperatur, als mit der Concentration der Säure zunimmt.

Wer mit den Grundsätzen Berthollet's über die Ver-

theilung der chemischen Verwandtschaft in einem Gemenge verschiedener Stoffe vertraut ist, wird durch wenige Worte die Ueberzeugung gewinnen, daß in jedem Falle eine Vertheilung des Chemismus stattfindet, gleichgiltig, ob man zur Fällung der Silberlösung Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz verwendet. Es bedarf hierzu keineswegs eines Salzes und ganz gewiß nicht ausschließlich des salpetersauren Natrons. Der Grundsatz Berthollet's hat allgemeine Giltigkeit und bezieht sich sowohl auf die Vertheilung der chemischen Anziehungskraft zwischen Säuren und Säuren, als auch zwischen Basen und Basen, oder zwischen Säuren und Salzen, als auch zwischen Salzen untereinander.

In welcher Weise sich diese Vertheilung des Chemismus zwischen Chlornatrium und salpetersaurem Silberoxyd geltend macht, habe ich bereits oben besprochen. Hier nur noch ein Wort über die Vertheilung desselben zwischen salpetersaurem Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure.

Die allgemeine Vorstellung in Betreff der chemischen Einwirkung dieser Stoffe ist in nachstehender Gleichung ausgesprochen: $AgO. NO_5 + HCl = HO. NO_5 + AgCl$. Dies ist auch in der That der Ausdruck für die Einwirkung der Hauptmasse beider Stoffe aufeinander; d. h. also wenn salpetersaures Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure auf einander wirken, so wird Chlorsilber und Wasser gebildet und Salpetersäure ausgeschieden. Allein die kleine Menge, welche unter dem Einflusse der Vertheilung der chemischen Anziehungskraft steht, läßt sich in keinen gewöhnlichen

chemischen Ausdruck bringen, und ist daher auch in die obige Gleichung nicht aufgenommen.

Nehmen wir den Fall an, daß wir eine wässerige Lösung von salpetersaurem Silberoxyd durch eine allmälig steigende Menge Chlorwasserstoffsäure zersetzen, und uns dem Punkte nähern, bei welchem fast alles Silber als Chlorsilber niedergeschlagen ist, so befindet sich freie Salpetersäure in der Flüssigkeit und es tritt endlich ein Gleichgewichtszustand ein zwischen:

$$AgO.\ NO_5$$
und $$HCl.$$

Der Vorgang hierbei ist ganz derselbe, wie bei der Fällung von $AgO.\ NO_5$ durch NaCl, nur mit dem Unterschiede, daß man hier anstatt des Kochsalzes eine Säure, Chlorwasserstoffsäure, hat, und daß demnach auch kein salpetersaures Natron in Lösung ist, sondern NO_5 und HCl, zwei Säuren, welche im concentrirten Zustande zusammen Königswasser bilden.

Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd tropfenweise mit Chlorwasserstoffsäure, so nähert man sich ebenso gut einem sogenannten neutralen Punkte, als bei Anwendung von Kochsalz, und fährt man mit dem Zusatze der Chlorwasserstoffsäure genau bis zu dem Punkte fort, wo alles Chlorsilber gefällt ist, so hat man doch, grade wie bei Anwendung von Kochsalz (S. 29), durch die zuletzt hinzugefügte Menge die Grenze der chemischen Neutralität überschritten.

Ich will hier ein Schema, ähnlich wie ich es bei An-

wendung von Kochsalz früher gethan habe, über den Vorgang in der Nähe des neutralen Punktes folgen lassen:

Die Flüssigkeit enthält	$AgO. NO_5$
zugesetzt wird	HCl
es entsteht ein Niederschlag von	$AgCl$
In Lösung bleibt	$\left\{ \begin{array}{l} AgO \\ HCl \\ NO_5 \end{array} \right.$

Neutraler Punkt.

Die Flüssigkeit enthält	$\left\{ \begin{array}{l} AgO \\ HCl \\ NO_5 \end{array} \right.$
zugesetzt wird	HCl
es entsteht ein Niederschlag von	$AgCl$
In Lösung bleibt	$\left\{ \begin{array}{l} HCl \\ NO_5 \end{array} \right.$

Dies ist für den Fall, wenn man mit Chlorwasserstoffsäure vorwärts titrirt.

Man sieht ein, daß man mehr Chlorwasserstoffsäure nöthig hat, als der Menge des Silbers entspricht, weil man dieselbe auch zur Störung des zwischen AgO, HCl und NO_5 zur Zeit des neutralen Punktes bestehenden Gleichgewichtszustandes bedarf.

Titrirt man von diesem äußersten Punkte, welchem man sich dadurch genähert hat, daß man nicht mehr Chlorwasserstoffsäure zusetzte, als grade zur Fällung des Chlorsilbers erforderlich war, mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zurück, indem man wiederum grade nur so

lange hinzufügt, als noch ein Niederschlag entsteht, so wird dieser Vorgang durch folgendes Schema veranschaulicht:

Die Flüssigkeit enthält	$\begin{cases} HCl \\ NO_5 \end{cases}$
zugesetzt wird	$AgO . NO_5$
es entsteht ein Niederschlag von	$AgCl$
In Lösung bleibt	$\begin{cases} AgO \\ HCl \\ NO_5 . \end{cases}$

Neutraler Punkt.

Die Flüssigkeit enthält	$\begin{cases} AgO \\ HCl \\ NO_5 \end{cases}$
zugesetzt wird	$AgO . NO_5$
es entsteht ein Niederschlag von	$AgCl$
In Lösung bleibt	$\begin{cases} AgO . NO_5 \\ NO_5 . \end{cases}$

Wenn man auch nicht mehr Chlorwasserstoffsäure, als grade zur Fällung des Chlorsilbers erforderlich ist, zusetzt, so muß man doch einen Ueberschuß derselben in Lösung haben, und umgekehrt muß man, auch bei Anwendung der zur Fällung des Chlorsilbers grade erforderlichen Menge salpetersauren Silberoxydes, einen Ueberschuß des letzteren anwenden, weil eben ein Gleichgewichtszustand zu überwinden ist, der nicht durch bloße Affinität bedingt wird.

Und wenn der neutrale Punkt erreicht ist, so muß also in der einen Hälfte der klaren Flüssigkeit durch Chlorwasserstoffsäure, in der andern durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber niedergeschlagen werden, grade so wie wir dies bei Anwendung von Kochsalz gesehen haben.

Ich habe diesen Punkt jetzt nicht etwa aus dem Grunde besprochen, weil ich vermuthete, der Leser möchte, nachdem er den bei Anwendung von Kochsalz entstehenden wechselseitigen Niederschlag kennen gelernt hat, versucht sein, in dem durch Chlorwasserstoffsäure erzeugten wechselseitigen Niederschlage etwas Besonderes zu erblicken; sondern es mußte einfach die Frage beantwortet werden, einen wie großen Einfluß die Chlorwasserstoffsäure überhaupt ausübe.

Es wurden drei Silberproben bei 25° C. ausgeführt. — Bei dieser Temperatur liegen, nach unserer früher gemachten Erfahrung, die äußersten Grenzen des wechselseitigen Niederschlages um 28 — 30 Tropfen der Zehntelsilber- und Kochsalzlösungen auseinander (S. 55).

Jeder der drei Versuche wurde mit einer Lösung von 1 Grm. reinem Silber in 5 CC. Salpetersäure ausgeführt.

a wurde mit Normalkochsalzlösung versetzt, und mit Zehntelkochsalzlösung vorwärts titrirt, indem jedesmal je 2 und 2 Tropfen zugesetzt wurden, bis zur äußersten Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages. Bei dem Rückwärtstitriren mit Zehntelsilberlösung waren 28 Tropfen derselben erforderlich.

Als ich hierauf 14 Tropfen Zehntelkochsalzlösung hinzufügte und die beiden Hälften der Flüssigkeit auf den neutralen Punkt prüfte, verhielten sich beide ganz gleich. Bei Anwendung von Kochsalz fanden wir also unter diesen Umständen die äußersten Grenzen des wechselseitigen Niederschlages ebenfalls bei 28 Tropfen liegend.

b und *c* wurden beide mit einer beinahe zur Fällung des ganzen Silbergehaltes hinreichenden Menge Normal-

Chlorwasserstoffsäure versetzt, und mit Zehntelsäure vorwärts titrirt. Nachdem man mit der letzteren genau die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht hatte, wurde mit Zehntelsilberlösung bis zur bewußten Grenze wieder zurücktitrirt. Hierbei wurden in beiden Fällen 24 Tropfen Zehntelsilberlösung verbraucht. Nachdem durch 12 Tropfen Zehntel-Chlorwasserstoffsäure der neutrale Punkt hergestellt war, brachten, bei beiden Versuchen, in der einen Hälfte der Flüssigkeit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung, in der andern 5 Tropfen Zehntel-Chlorwasserstoffsäure gleich starke Niederschläge hervor.

Aus diesen Versuchen folgt, „daß wenn man bei der Silberprobe Chlorwasserstoffsäure statt Kochsalz in Anwendung bringt, bei Erreichung des neutralen Punktes etwas weniger Chlorsilber in Lösung bleibt; oder mit andern Worten: bei 25° C. halten die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure $^1/_7$ Chlorsilber weniger gelöst, als das salpetersaure Natron mit der Salpetersäure, vorausgesetzt, daß in beiden Fällen 100 CC. Wasser angewendet werden."

Man hätte grade das umgekehrte Resultat erwarten sollen, da sich das Chlorsilber in starker Chlorwasserstoffsäure so leicht auflöst; bei starker Verdünnung dagegen verliert sich dieses Auflösungsvermögen derselben. Zudem dürfen wir aber auch nicht übersehen, daß eine gewöhnliche Silberprobe 0,787 Grm. salpetersaures Natron enthält, und daß die Gesammtmenge der hier vorhandenen Chlorwasserstoffsäure mit 24 Tropfen Zehntelsilberlösung, daher

mit 1,2 Milligrm. Silber äquivalent ist, und demnach nicht mehr als 0,4 Milligr. beträgt.

Wie wenig wir auch bis jetzt noch darüber wissen, welcher Antheil an der Löslichkeit des Chlorsilbers dem Wasser allein zugeschrieben, und wie wenig es uns ferner noch bekannt ist, wie viel davon der vorhandenen freien Salpetersäure, sowohl für sich, als auch in Verbindung mit dem Wasser zuerkannt werden muß, so wissen wir doch aus früheren Versuchen so Viel, daß wir mit dieser Löslichkeit in Wasser und Salpetersäure allein nicht im Stande sind, jene Erscheinung zu erklären, daß man vielmehr dazu die Vertheilung des Chemismus aller in der Flüssigkeit befindlichen Stoffe zu Hülfe nehmen muß.

Die Versuche mit Chlorwasserstoffsäure bestätigen dies aufs Neue.

In reinem Wasser ist ein Milliontheil Silber in Form von Chlorsilber, selbst bei Gegenwart einer äquivalenten Menge von salpetersaurem Natron, unlöslich; enthält aber das Wasser Salpetersäure und eine dem Silber äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure, so können sich in 100,000 Thln. desselben, bei 25° C., 1,2 Thle. Silber oder 1,596 Thle. Chlorsilber auflösen. Oder, mit andern Worten: 1 Thl. Silber löst sich in Form von Chlorsilber bei 25° C. in 83,000 Thln. Wasser, welches freie Salpetersäure und 0,33 Thle. Chlorwasserstoffsäure enthält.

Die geringe Menge Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht in dem gewöhnlichen Sinne auflösend, sondern dadurch, daß sie einer Gruppe von Stoffen angehört, zwischen welchen

eine Vertheilung der chemischen Kräfte stattfindet. — Jene 0,33 Milligr. Chlorwasserstoffsäure werden grade der Bildung von unlöslichem Chlorsilber entzogen.

8) Wir müssen jetzt dem oben erwähnten Versuche Nr. 6 unsere Aufmerksamkeit noch etwas weiter widmen.

Bei 100° C. lösen sich in 100,000 Thln. Wasser 2 Thle. Silber in Form von Chlorsilber, wenn letzteres durch Kochsalz aus der Silberlösung niedergeschlagen wird. Hat man jedoch statt Kochsalz Chlorwasserstoffsäure verwendet, so ist die Menge des gelösten Chlorsilbers etwas geringer. Allein dabei wollen wir nicht länger verweilen. Ich nehme an, man habe mit Chlorwasserstoffsäure titrirt.

Daß hier kein Chlorsilber als solches in der Flüssigkeit enthalten ist, beweist uns einmal die klare Beschaffenheit derselben, sowie ferner der Umstand, daß in der einen Hälfte der hellen und heißen Lösung durch Chlorwasserstoffsäure die Gegenwart von Silber, in der andern durch salpetersaures Silberoxyd die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure angezeigt wird.

Man kann sich über diesen Punkt verschiedene Vorstellungen bilden.

a. Man kann annehmen, daß chlorwasserstoffsaures Silberoxyd: $AgO . HCl$, in der Flüssigkeit enthalten, und daß dieses Salz in einer größeren Menge Wasser beim Erwärmen in dem Grade löslich sei, daß 50,000 Thle. Wasser im Stande wären, 1 Thl. Silber in dieser Form aufzulösen, und daß endlich dieses chlorwasserstoffsaure Silberoxyd durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure oder salpetersaurem Silberoxyd in Chlorsilber umgesetzt werde.

b. Man kann sich denken, daß die Temperatur von 100 ° C. bei dieser bedeutenden Verdünnung die chemisch auf einander wirkenden Stoffe, Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure, von einander entfernt hält, und so ihrer Verbindung entgegenwirkt.

c. Es wäre auch denkbar, daß sich zwischen NO_5, AgO und HCl ein gewisser Gleichgewichtszustand hergestellt habe, worin jeder der Bestandtheile nach Verhältniß seines Aequivalentes mitwirkt, und unter Anderem dazu beiträgt, daß die Salpetersäure, NO_5, das Silberoxyd, AgO, nicht verläßt und deshalb auch die Chlorwasserstoffsäure, HCl, nicht zersetzend auf AgO einwirken kann.

Die letztere Vorstellungsweise ist die einfachste und erklärt alle Erscheinungen; z. B. daß sowohl Chlorwasserstoffsäure als Silberlösung in der klaren Flüssigkeit einen Niederschlag hervorbringen. Setzt man z. B. Chlorwasserstoffsäure hinzu, so enthält die Lösung jetzt mehr als eine äquivalente Menge derselben. Dieser Ueberschuß enthält dann die Oberhand und es findet eine Ausscheidung von Chlorsilber statt. Allein nun befindet sich auch freie Chlorwasserstoffsäure in der Flüssigkeit. Giebt man umgekehrt zu der klaren Flüssigkeit Silberlösung, so erhält das Silber das Uebergewicht. Hierdurch wird der Gleichgewichtszustand gestört; Chlorsilber scheidet sich aus, und die Flüssigkeit enthält einen Ueberschuß an Silberlösung.

9) Wir haben bisher die Frage noch nicht beantwortet, wie sich das Chlorsilber gegen verdünnte Schwefelsäure verhält, wenn sich beide in einer Flüssigkeit nebeneinander befinden. Durch concentrirtere Schwefelsäure wird Chlor-

silber, unter Bildung von schwefelsaurem Silberoxyd und Chlorwasserstoffsäure, zersetzt. Letztere entweicht gasförmig. Wir wollen nunmehr das Verhalten der Schwefelsäure gegen Chlorsilber bei Gegenwart einer großen Menge Wassers näher untersuchen.

Bei gewöhnlicher Temperatur scheint es nicht, als ob die Schwefelsäure lösend auf das Chlorsilber einwirke; allein man überzeugt sich leicht, daß auch hier dieselbe Vertheilung des Chemismus stattfinden muß, welcher wir überall begegnet sind.

Man vertheile reines Chlorsilber (erhalten bei einer Silberprobe, wobei die Flüssigkeit auf den neutralen Punkt gebracht war), welches vollkommen mit Wasser ausgewaschen und von rein weißer Farbe ist, in Wasser. Hierzu verwende man z. B. den vierten Theil des bei einer gewöhnlichen Silberprobe erhaltenen Chlorsilbers auf 100 CC. Wasser; setze dazu chlorfreie Schwefelsäure (z. B. 1 Grm.) und destillire (Alles muß im Dunkeln vorgenommen werden) aus einem Kolben mit gebogener Glasröhre, so daß ein Ueberspritzen unmöglich ist. Man wird alsdann in dem wässerigen Destillate eine hinlängliche Menge Chlorwasserstoffsäure finden, um sich durch salpetersaures Silberoxyd deutlich nachweisen zu lassen. Schon mit dem ersten Tropfen Wasser geht Chlorwasserstoffsäure über und dies dauert so lange, als noch Chlorsilber und freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden sind. — Wiederum eine Wirkung von Vertheilung der chemischen Verwandtschaftskräfte.

Man sagt zwar gewöhnlich, das Chlorsilber sei in verdünnter Schwefelsäure unlöslich; allein dies ist keineswegs

der Fall. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich nur sehr schwer ein Maaß für diese Löslichkeit ausfindig machen, d. h. mit andern Worten, es ist schwierig, zu bestimmen, wie viel Chlorsilber durch $HO.\ SO_3$ in einer großen Menge Wasser in $Ag + Cl$ zerlegt wird, und mit $SO_3 + H + O$ in einen gewissen Gleichgewichtszustand tritt. — Durch Erwärmung unterstützt, erstreckt sich der letztere über größere Mengen derselben Stoffe, und bei dem Siedepunkte endlich setzen sich $HO.\ SO_3$ und $AgCl$ in $AgO.\ SO_3$ und HCl um, welche letztere überdestillirt. — Bei gewöhnlicher Temperatur kann man, selbst bei einer mit der größten Sorgfalt ausgeführten Silberprobe, diese Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlorsilber unmöglich wahrnehmen, wie aus zahlreichen, in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuchen zu ersehen ist.

Indessen kann diese Einwirkung doch auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht gleich Null sein, da dieselbe bei dem Siedepunkte des Wassers so deutlich hervortritt.

Bei dieser Temperatur hört ein Theil des Chlorsilbers auf, Chlorsilber zu sein, sobald es in einer großen Menge Wasser mit wenig Schwefelsäure in Berührung ist, denn man erhält ein chlorwasserstoffsäurehaltiges Destillat. Schon in reinem siedendem Wasser verliert ein kleiner Theil des Chlorsilbers seine Existenz als solches und verwandelt sich in $AgO.\ HCl$. Ist nun zugleich noch Schwefelsäure zugegen, so wird die Chlorwasserstoffsäure mit dem überdestillirenden Wasser abgeschieden, und $AgO.\ SO_3$ gebildet.

10) In Betreff der Löslichkeit des Chlorsilbers in concentrirter Salpetersäure erwähne ich folgenden Versuch:

1 Grm. reines Silber wurde in 100 CC. Salpetersäure von 1,32 spec. Gewicht aufgelöst. Letztere war also viel stärker, als man sie bei der gewöhnlichen Silberprobe anzuwenden pflegt; ein Zusatz von Wasser wurde nicht gegeben. Diese Silberlösung wurde mit 25,3 CC. Normalchlorwasserstoffsäure niedergeschlagen, wodurch beinahe der ganze Silbergehalt als Chlorsilber ausgefällt wurde. Die letzten Spuren von Silber wurden mittelst Zehntelchlorwasserstoffsäure entfernt und mit dem Zusatze derselben aufgehört, sobald die Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht war. Hierauf wurde mit Zehntelsilberlösung bis zur äußersten Grenze zurücktitrirt, wozu bei 24 ° C. 23 Tropfen erforderlich waren.

Hätte man zum Auflösen des Silbers nicht mehr als 5 CC. Salpetersäure genommen, hierauf mit 100 CC. Wasser verdünnt und mit Kochsalz titrirt, so wären bei 24 ° C. 28 Tropfen erforderlich gewesen. Bei der erwähnten Probe mit reiner, starker Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure blieb demnach 1/6 Chlorsilber weniger aufgelöst, als bei der gewöhnlichen Silberprobe.

Es versteht sich von selbst, daß in Betreff der Grenzen des wechselseitigen Niederschlages ganz dasselbe gilt, was wir bei Nr. 7 (S. 83 u. 84) bemerkt haben. Eine so bedeutend größere Menge starker Salpetersäure, wie wir sie hier angewendet haben (nämlich 20 mal mehr) und überdies noch von größerer Stärke (bei der gewöhnlichen Silberprobe dient eine Säure von 1,2 spec. Gewicht; in diesem Falle betrug dasselbe 1,3) veranlaßte einen Unterschied von 1 Tropfen der Zehntelsilberlösung (23 und 24). Diese

Differenz kann indessen möglicherweise auf einem Beobachtungsfehler beruhen und läßt sich wenigstens mit Sicherheit nicht vertheidigen. Man darf daher annehmen, daß die Löslichkeit des Chlorsilbers in diesen beiden Flüssigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur fast gleich ist.

So Viel sei hier zur Vervollständigung der früheren Versuche über die Löslichkeit des Chlorsilbers in Salpetersäure mitgetheilt. — Ueber das Verhalten des Chlorsilbers zur Salpetersäure in höherer Temperatur, dessen Kenntniß zur Bereitung chemisch reiner Salpetersäure so äußerst wichtig ist, werde ich mich weiter unten verbreiten, wenn von der Bereitung chemisch reiner Salpetersäure die Rede sein wird. So Viel will ich indessen bereits hier erwähnen, daß das Chlorsilber von starker Salpetersäure beim Erwärmen, unter Entwickelung von Chlor, zersetzt wird.

Fünftes Kapitel.

Das Ende der Analyse.

Es giebt drei Methoden, bei dem Probiren zu einem Schlußpunkte zu gelangen.

1) Man setzt zum Schlusse so lange Zehntelkochsalzlösung hinzu, als man noch eine Spur eines Niederschlages bemerkt. Dieser Niederschlag muß äußerst schwach sein, und nach Verlauf einiger Zeit eine eigenthümliche Gestalt annehmen, so daß man aus der Erfahrung weiß, daß es der letzte ist, und daß auf Zusatz einer weiteren Menge

Kochsalzlösung keine Fällung mehr entstehen würde. Man nennt ihn den bestätigenden Niederschlag (Schlußreaction). Sobald derselbe erscheint, addirt man die Anzahl der verbrauchten CC. der normalen und Zehntelkochsalzlösung zusammen, und erfährt damit die Menge des zur Ausfällung des Silbers erforderlich gewesenen Kochsalzes.

2) Oder man setzt wiederholt so lange Zehntelkochsalzlösung in kleinen Mengen zu, bis man keinen Niederschlag mehr wahrnimmt, zieht die zuletzt zugesetzte Quantität ganz ab und nimmt von der vorletzten die Hälfte. Dies giebt jedoch leicht Veranlassung zu Ungenauigkeiten, wenn man nicht immer nur sehr kleine Mengen der Zehntelkochsalzlösung auf einmal zusetzt.

3) Man kann auch das Mittel oder den sogenannten neutralen Punkt suchen, wobei in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz- und Silberlösung gleich starke Niederschläge hervorgebracht werden.

Nachdem ich so die Grundsätze, worauf eine jede dieser Methoden beruht, angedeutet habe, um mich später, im zweiten Abschnitte, ausführlicher darüber zu verbreiten, muß ich mich nunmehr der Betrachtung einiger theoretisch wichtiger Erscheinungen zuwenden, die uns zu einer richtigen Würdigung aller der Einflüsse hinleiten können, welche sich theils auf sämmtliche oben erwähnte Methoden, theils nur auf die eine oder die andere derselben geltend machen.

Die erste sich uns hierbei zur Beantwortung aufdrängende Frage ist die, ob wohl nach jeder dieser drei Methoden der ganze Silbergehalt niedergeschlagen, und im vernei-

nenden Falle, ob dadurch das Resultat nicht fehlerhaft wird.

Bei Anwendung der nöthigen Sorgfalt wird nach der ersten Methode sämmtliches Silber gefällt; daß dasselbe bei der zweiten Methode ganz gewiß auch der Fall ist, bedarf keiner weiteren Versicherung. Filtrirt man die klare Flüssigkeit ab, und untersucht dieselbe, nachdem man die Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt hat, mit Schwefelammonium, so kann man bei Befolgung der beiden ersten Methoden nicht die geringste Färbung mehr erwarten. Daß alles Silber ausgefällt ist, beweist der Umstand, daß man mit keinem Reagens mehr eine Spur entdecken kann.

Daß bei Anwendung der dritten Methode die Lösung in der That noch Silber enthält, ist bereits erwiesen, indem Kochsalz darin einen Niederschlag erzeugt. Außerdem beobachtet man bei Behandlung der auf dem neutralen Punkte befindlichen Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium eine ganz bedeutende Färbung derselben, in Folge der Bildung von Schwefelsilber.

Es fragt sich nun, wie groß die in Lösung befindliche Menge Silber ist, und ob dadurch die Probe selbst nicht unrichtig ausfällt. Diese beiden Fragen müssen wir ganz genau und bestimmt zu beantworten suchen.

Was die Menge des aufgelösten Silbers betrifft, so ist dieselbe von der Temperatur der Probeflasche abhängig. Ich erinnere daran, daß dieselbe bei 15—17° C. zur Zeit des neutralen Punktes 0,5 Milligr., bei niedrigeren Temperaturen weniger, bei höheren dagegen mehr beträgt (S. 57).

Vielleicht, könnte man einwenden, ist die angegebene

Kochsalzmenge nur die Hälfte von 0,54, d. i. 0,27 Milligr., also um die den 0,5 Milligr. Silber entsprechende Menge zu klein. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, weil man auch genau so viel Kochsalz zuviel zugesetzt hat. Die auf dem neutralen Punkte befindliche Flüssigkeit enthält bei 15 — 17 ° C. ½ Milligr. Silber und eine damit äquivalente Menge Kochsalz, nämlich die Hälfte von 0,54 = 0,27 Milligr. Wenn daher auch die auf den neutralen Punkt gebrachte Flüssigkeit noch Silber aufgelöst enthält, so ist doch die zur Erreichung dieses Punktes verbrauchte Kochsalzmenge dem Gesammtgehalte an Silber genau äquivalent. Bei einer Temperatur von 15 — 17 ° C. wird nur eben der letzte ½ CC. der Zehntelkochsalzlösung nicht mehr zur Bildung von Chlorsilber verwendet. Allein darum handelt es sich hier nicht; es ist vielmehr die Frage, ob die im Ganzen verbrauchte Kochsalzmenge genau die Menge des vorhandenen Silbers ausdrückt. Das ist aber, wie wir gesehen haben, in der That der Fall.

Halten wir nun die erste Methode dagegen, wobei man grade so viel Kochsalz hinzugefügt hat, daß ein weiterer Zusatz keine Spur eines Niederschlages mehr bewirkt haben würde, so wird man sich aus dem Vorausgehenden vollkommen und leicht überzeugen, daß in diesem Falle bei 15 bis 17 ° C. 0,27 Milligr. Kochsalz zuviel zugesetzt und deshalb auch 0,5 Milligr. Silber zuviel in Rechnung gebracht wurden. Dieser Fehler läßt sich freilich durch einen Controlversuch leicht ausgleichen, allein davon ist im Augenblick wiederum nicht die Rede; es handelt sich nur um die Erkennung der chemischen Wahrheit. — Nach der ersten Me-

thode fällt daher bei 15 — 17° C. die Silberbestimmung um 0,5 Milligr. zu hoch aus. Dasselbe ist auch bei der zweiten Methode der Fall, ganz abgesehen davon, daß man bei dieser Methode, wenn nicht sehr genau gearbeitet wird, leicht einen noch größeren Ueberschuß an Kochsalz hinzufügen kann.

Die Function, welche das Kochsalz bei der Fällung von Chlorsilber, das sich im Augenblick des neutralen Punktes in salpetersaurem Natron gelöst befindet, erfüllt, wenn man mit dem Zusatze desselben den neutralen Punkt überschreitet und bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages fortfährt, ist eine ganz eigenthümliche. Dasselbe ist mit dem salpetersauren Silberoxyd der Fall, welches man vom neutralen Punkte an bis zur äußersten Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages zusetzt. Eine chemische Rolle spielt keins von beiden; denn das aufgelöste Silber verlangt ebenso wenig Chlor, als das in Lösung befindliche Chlor des Silbers bedarf.

Eine genauere Ermittelung der Function eines jeden dieser Fällungsmittel ist hier um so wichtiger, als das Chlorsilber in Kochsalz etwas auflöslich ist. Trotzdem macht sich diese Löslichkeit hier nicht geltend, sondern im Gegentheil ist das Kochsalz im Stande, die kleine Menge Chlorsilber aus der Auflösung in salpetersaurem Natron niederzuschlagen. Ein Reagens schlägt also einen Körper, gegen den es sich selbst als Lösungsmittel verhält, sogar aus seiner Auflösung nieder, ohne gleichwohl chemisch darauf einzuwirken. Ich will ganz besonders hierbei verweilen, um die Wichtigkeit dieses Verhaltens recht deutlich zu zeigen.

Wenn wir z. B. bei einer Silberprobe eine Flüssigkeit haben, welche Kochsalz und salpetersaures Silberoxyd, oder, wenn man will, Chlorsilber in salpetersaurem Natron aufgelöst enthält, so fragen wir also: „worin besteht die Wirkung des Kochsalzes, indem es das Chlorsilber niederschlägt?“ Die Sache läßt sich am einfachsten so erklären, daß man annimmt, das eigenthümliche Lösungsvermögen des salpetersauren Natrons für Chlorsilber würde durch Kochsalz (auch durch salpetersaures Silberoxyd) aufgehoben, und dafür eine kleine Menge einer ähnlichen Verbindung zwischen salpetersaurem Natron und Kochsalz (oder salpetersaurem Silberoxyd), wie sie zwischen salpetersaurem Natron und Chlorsilber bestand, hergestellt, eine Verbindung jedoch, worin Chlorsilber unlöslich ist. Ich will die ganze Erscheinung auf eine chemische Form bringen:

Im Augenblick des neutralen Punktes befindet sich in Lösung	$Ag\,Cl$	und $NaO.\,NO_5$
Ein Zusatz von Kochsalz erzeugt, unter Ausscheidung von $Ag\,Cl$	$Na\,Cl$	und $NaO.\,NO_5$
Oder ein Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt, unter Ausscheidung von $AgCl$ . .	$AgO.\,NO_5$	und $NaO.\,NO_5$.

Oder wenn man die Vorstellungsweise in dem Sinne von Berthollet vorzieht:

1) Im Augenblicke des neutralen Punktes sind aufgelöst . . . . $Na\,Cl + AgO.\,NO_5 + NaO.\,NO_5$

2) Ein Zusatz von Kochsalz erzeugt, unter Ausscheidung von AgCl. . . . . $NaCl + NaO. NO_5$

3) Ein Zusatz von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt, unter Abscheidung von AgCl . . $AgO. NO_5 + NaO. NO_5$.

Diese letzte Vorstellungsweise, die ich auch für die richtige halte, drückt in 1) den Gleichgewichtszustand zwischen der chemischen Anziehungskraft und dem Auflösungsvermögen aus, in 2) und 3) das Schaffen eines neuen Gleichgewichtszustandes zwischen salpetersaurem Natron und Kochsalz oder salpetersaurem Silberoxyd, wobei alsdann eine äquivalente Menge AgCl abgeschieden wird.

Und darf ich dieser oder jener in dieser Abhandlung ausgesprochenen Thatsache einigermaaßen Werth beilegen, dann glaube ich vor allen Dingen die letzterwähnte Erscheinung als die wichtigste bezeichnen zu müssen. Denn bei aufmerksamer Betrachtung scheint mir darin ein Zusammenhang zwischen der sogenannten physikalischen und chemischen Wirkung ausgesprochen zu sein, welcher sich sogar in chemischen Aequivalenten ausdrücken läßt. Unläugbare Thatsache ist, daß die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron durch eine dem aufgelösten Chlorsilber äquivalente Menge Kochsalz oder salpetersaures Silberoxyd aufgehoben werden kann. — Ich zweifle keinen Augenblick daran, daß dies in allen den Fällen stattfindet, wo es sich um die Auflösung solcher Körper handelt, in Betreff deren,

wenn sie sich in Auflösung befinden, dasjenige gilt, was Berthollet zuerst der allgemeinen Aufmerksamkeit zugewendet hat.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, daß bei Anwendung der 1. und 2. Methode mehr Kochsalz verbraucht wird, als zur Bildung von Chlorsilber nothwendig ist, indem die letzten Antheile Kochsalz zur Abscheidung von bereits gebildetem Chlorsilber aus seiner Auflösung verwendet werden, daß aber bei Befolgung der 3. Methode die Menge des verbrauchten Kochsalzes dem zur Silberprobe angewandten Silber genau äquivalent ist. Vom chemischen Gesichtspunkte aus ist daher die 3. Methode die allein richtige.

Die Umstände, welche bei irgend einer der drei Methoden einen störenden Einfluß in Betreff des Endresultates, d. h. auf die Menge des wirklich vorhandenen Silbers auszuüben im Stande sein könnten, wurden im Allgemeinen im 3. Kapitel abgehandelt. Wie wir gesehen haben, handelt es sich dabei um den Einfluß der Menge des zur Probe verwendeten Silbers, der Salpetersäure und, um den am meisten vorkommenden Stoff hier gleichzeitig abzuhandeln, des Kupfers; sowie endlich um den Einfluß der Temperatur der Probeflaschen. Wir wollen diese Einflüsse jetzt nur in Betreff der 1. und 3. Methode besprechen; in Beziehung auf die 2te ist es nicht nöthig, da sich dieselbe in diesen Punkten an die 1ste anschließt.

Menge des verwendeten Silbers.

Ich habe früher (S. 40) gezeigt, daß bei Anwendung von 3 Grm. Silber, 3×5 CC. Salpetersäure und 300 CC.

Normallösung eine dreimal so große Menge von Chlorsilber in der Flüssigkeit aufgelöst wird, als bei Anwendung von 1 Grm. Silber. Das Resultat kann hierdurch keine Störung erleiden, wie der folgende Versuch, welcher bei 15° C. ausgeführt wurde, in Beziehung auf die 1. und 3. Methode lehrt.

a. 1 Grm. Silber verlangte 1003,15 CC. Kochsalz
b. 3 „ „ verlangten 3009,5 „ „

Bei diesem Versuche wurde Kochsalzlösung genau bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zugesetzt. Um nun mittelst Zehntelsilberlösung wiederum die äußerste Grenze des Silberniederschlages zu erreichen, waren erforderlich

bei a 20 Tropfen = 1 CC.
„ b 60 „ = 3 „ .

Hierauf wurden zugefügt zu a 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung = 0,5 CC.

Hierauf wurden zugefügt zu b 30 Tropfen Zehntelkochsalzlösung = 1,5 CC.

Und als ich nunmehr auf den neutralen Punkt prüfte, zeigte es sich, daß a noch ½ Tropfen Zehntelkochsalzlösung und b noch 1 Tropfen Zehntelsilberlösung verlangte, um in beiden einen gleich starken Niederschlag zu erhalten, wenn die Flüssigkeit von beiden Versuchen in zwei gleiche Theile getheilt, und der eine mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung, der andere mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung versetzt wurden. Daher ist weder das Resultat der ersten Methode, wobei man mit Kochsalz bis zur bestimmten Grenze fällt, noch das der dritten, wobei man den neutralen Punkt er-

mittelt, von der Menge des in Lösung befindlichen Chlorsilbers abhängig. Die Menge des Silbers beträgt:

Niederschlag bis zur Grenze.	Auf dem neutr. Punkte.
a 1003,15+0,025=1003,175	1002,675
b 3009,5 —0,05 =3009,45	3007,95

$^1/_3$ von 3009,45=1003,15; $^1/_3$ von 3007,95=1002,65.

a und b oder 1 Grm. Silber und 3 Grm. Silber liefern daher dasselbe Resultat, während doch bei b eine dreimal größere Menge Chlorsilber als bei a in der Flüssigkeit aufgelöst war, und daher auch bei b eine dreimal größere Kochsalzmenge als bei a keinen Niederschlag bewirkt hat.

Salpetersäure und Kupfer.

Hierauf beziehen sich die drei früher (S. 58 u. 59) erwähnten Versuche, nämlich a 1 Grm. reines Silber, gelöst in 5 CC. Salpetersäure; b dito in 10 CC. Salpetersäure, und c dito mit 1 Grm. Kupfer in 7,5 CC. Salpetersäure gelöst. Zur Fällung mit Kochsalz bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages waren erforderlich für

a Kochsalz 1003
b „ 1003
c „ 1002,75,

woraus zur Genüge hervorgeht, daß eine doppelte Menge Salpetersäure keinen Einfluß auf das Resultat hat, obschon wir gesehen haben, daß Chlorsilber sowohl in starker, als auch in verdünnter Salpetersäure etwas löslich ist (S. 24). Und was das Kupfer betrifft, so ist es bei Anwendung von 1 Grm. Kupfer und 1 Grm. Silber unmöglich, sehr ge-

naue Beobachtungen zu machen. Ich bin daher geneigt, jenes fehlende ¼ Milligrm., auch schon wegen der folgenden Versuche, für einen Fehler in der Beobachtung zu halten. Es waren nämlich zur Erreichung der Fällungsgrenze mittelst Zehntelsilberlösung erforderlich bei:

a 20 Tropfen
b 22 „
c 20 „ .

Von der Zehntelkochsalzlösung wurden zugefügt zu

a 10 Tropfen
b 11 „
c 10 „ .

In diesen drei Proben war der neutrale Punkt so vollständig erreicht, daß zuerst ein Tropfen Silberlösung für jede derselben und nach Zusatz desselben aufs Neue ein Tropfen Kochsalzlösung erforderlich schien. Man kann daher die Differenz auf ½ Tropfen anschlagen.

Salpetersäure und Kupfer verändern daher, was in der That auch nicht zu erwarten stand, den neutralen Punkt in keiner Weise.

Die Resultate waren demnach bei der 1. und 3. Methode (S. 93 u. 94):

	1. Methode.	3. Methode.
Reines Silber in der gewöhnlichen Menge Salpetersäure. . .	1003	1002,5
Reines Silber in der doppelten Menge Salpetersäure	1003	1002,45
Silber und Kupfer	1002,75	1002,25.

Die Temperatur.

Wir müssen jetzt den Einfluß genau zu ermitteln und festzustellen suchen, welchen die Temperatur der Probeflasche auf das Endresultat der 1. und 3. Methode ausübt.

Bei allen folgenden Versuchen wurde 1 Grm. Silber in 5 CC. Salpetersäure aufgelöst und mit 100 CC. Normalkochsalzlösung von 16,5 ° C., nachdem auch die Flaschen auf dieselbe Temperatur gebracht waren, niedergeschlagen. Es wurde Sorge getragen, daß die Temperatur während des ganzen Versuches möglichst constant blieb. Der Versuch wurde mit Zehntelkochsalzlösung bis zu Ende geführt.

Die zur Erreichung der Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages erforderliche und als Ausdruck für den Silbergehalt geltende Kochsalzmenge betrug:

a bei	5 ° C.	1002,65 CC.
b „	„	1002,50 „
c „	„	1002,60 „
d „	6 ° C.	1002,70 „
e „	16 °	1003,00 „
f „	16 °	1002,90 „
g „	16 °,5	1002,90 „
h „	17 °	1003,15 „
i „	56 °	1003,85 „
k „	56 °	1003,85 „

Der Einfluß der Temperatur auf die 1. Methode liegt daher klar vor Augen, denn bei sämmtlichen Versuchen besaß die Normallösung die Temperatur von 16 °,5 C. und

es befand sich jedesmal 1 Grm. Silber in Arbeit. Die sich ergebende Differenz ist demnach nur die Folge des Unterschiedes in den Temperaturen der Probeflasche.

Hierauf wurden einige dieser Versuche mit Zehntelsilberlösung auf den neutralen Punkt gebracht, wozu erforderlich waren bei:

a	5°	0,35 CC.
b	5°	0,375 „
c	5°	0,325 „
f	16°	0,525 „
g	16°,5	0,55 „
i	56°	1,65 „
k	56°	1,65 „

Auch hierbei ist der Einfluß der Temperatur sehr bemerklich.

Um nun diese sämmtlichen Resultate, welche bei Behandlung von 1 Grm. reinen Silbers mit Normalkochsalzlösung von constanter Temperatur, nach der 1. und 3. Methode erzielt wurden, miteinander zu vergleichen, müssen wir die letzten Zahlen von den ersten abziehen, und erhalten dann

Temp. der Probeflasche.	1. Methode, Fällen mit Kochsalz bis zur Grenze.	3. Methode, auf d. neutralen Punkt.
a 5°	1002,65	1002,30
b 5°	1002,50	1002,125
c 5°	1002,60	1002,275
f 16°	1002,90	1002,375
g 16°,5	1002,90	1002,35
i 56°	1003,85	1002,20
k 56°	1003,85	1002,20.

Die Unterschiede in beiden Kolumnen treten deutlich genug hervor. Von 5 — 16 ° C. beträgt die Differenz nach der 1. Methode ⅓ Milligr., blos wegen der Temperatur der Probeflasche; von 16—56° C. ist dieselbe fast 1 Milligr. Die 3. Methode ist, wie man aus den Versuchen ersieht, und überdies schon aus der Natur der Sache folgt, ganz unabhängig von der Temperatur. Die Differenzen rühren von dem Versuche selbst her, welcher bei dem Abkühlen oder Erwärmen eigenthümliche Schwierigkeiten bietet, wodurch die Erreichung der größten Genauigkeit eben nicht gestattet wird.

Trägt man bei der ersten Methode nicht dafür Sorge, daß die Probeflaschen eine constante Temperatur behalten, so kann dieselbe zu großen Ungenauigkeiten Veranlassung geben. Ein Controlversuch kann sehr leicht ebenfalls falsch sein.

Wie kommt es aber, daß man diesen Einfluß, welchen die Temperatur der Probeflasche ausübt, nicht schon längst aus den Resultaten der Proben herausgefunden hat? Mohr (Titrirmethode 2, S. 34), die Löslichkeit des Chlorsilbers selbst beim Erwärmen ganz übersehend, hat mit Unrecht empfohlen, die Flüssigkeit bei der Silberprobe zu erwärmen. Bei 56 ° C. sind aber schon 4,39 Milligr. Chlorsilber = 3,3 Milligr. Silber aufgelöst.

Aus dem Mitgetheilten folgt daher, daß der neutrale Punkt genau in der Mitte zwischen den äußersten Grenzen der Fällbarkeit, sei es durch Kochsalz- oder Silberlösung, und sowohl bei niederen und mittleren, als auch bei höheren Temperaturen liegt. Wenn man demnach, immer von

1 Grm. Silber ausgehend, durch tropfenweises Hinzufügen von Kochsalzlösung genau die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht hat, und alsdann bei verschiedenen Temperaturen zur Erreichung des Grenzniederschlages an Silberlösung nöthig hat:

14, 16, 18, 20, 22, 24 Tropfen,

so wird man durch Hinzufügen von Kochsalz:

7, 8, 9, 10, 11, 12 Tropfen

den neutralen Punkt genau treffen. Hat man diesen aber einmal gefunden, so scheint mir die 3. Methode, oder das Aufsuchen des neutralen Punktes ganz überflüssig, um gleichwohl alle Vortheile derselben zu erreichen.

Schlägt man z. B. mit Kochsalz genau bis zur äußersten Grenze nieder und titrirt hierauf mit Silber genau bi zu demselben Punkte zurück, so braucht man nur die gefundene Menge Silberlösung durch 2 zu dividiren, um den neutralen Punkt zu erhalten. Man habe z. B. 18 Tropfen Silber hierzu nöthig gehabt, so ist $^{18}/_{2} = 9$; und betrug die Gesammtmenge des zur Erreichung der Fällungsgrenze verbrauchten Kochsalzes 1001,35, so muß man 9 Tropfen oder 0,45 CC. davon abziehen. Die verbrauchte Kochsalzmenge beträgt alsdann 1001,35—0,45=1000,9 CC. bis zur Erreichung des neutralen Punktes. Diese Zahl drückt demnach auch zugleich genau die in der Lösung enthaltene Menge Silber aus, da man sich die Kochsalzlösung als dem Silber grade äquivalent zu denken hat.

Man wirft mir dagegen vielleicht ein, daß man alsdann eine doppelte Arbeit habe, um erst mit Kochsalz- und dann

wieder mit Silberlösung die äußerste Fällungsgrenze zu erreichen. Allein da wir die hierzu erforderliche Menge Silbers annäherungsweise einmal kennen, so hat dies gar keine Schwierigkeit. Sie beträgt z. B. bei 18° C. 22 Tropfen; man kann alsdann, wenn die Temperatur der Probeflasche 18° C. ist, unmittelbar 18 Tropfen Silberlösung zusetzen, und hat hierauf noch zweimal mit 2 Tropfen Silberlösung den richtigen Punkt zu suchen. Allein wir können auch das Zurücktitriren mit Silber fast ganz umgehen, und doch auch bei Anwendung der 1. Methode den neutralen Punkt ableiten, wenn wir nämlich mit Kochsalz genau bis zur Grenze niederschlagen. Diese Grenzen des wechselseitigen Niederschlages liegen, nach dem, was wir S. 57 gesehen haben, auseinander:

für	5°	15°—17°	45°—55°
Tropfen	13	20	60
oder CC.	0,65	1	3.

Um in diesen drei Fällen zu erfahren, wie viel Zehntelkochsalzlösung man von der verbrauchten Menge nach der 1. Methode abzuziehen habe, oder um diejenige Menge kennen zu lernen, welche man bei Anwendung der 3. Methode direkt finden würde, müssen die drei letzten Zahlen durch 2 dividirt werden. Man erhält also

für	5°	15°—17°	45°—55°
CC.	0,325	0,5	1,5.

Wie man sieht, hat es gar keine Schwierigkeit, für die bei den Silberproben gewöhnlich herrschenden Temperaturen von 5 — 25° C. den Einfluß der jedesmaligen Temperatur

auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron und Wasser mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Wenn man daher bei Anwendung der 1. Methode am Schlusse der Probe ein Thermometer in die Probeflasche bringt, so kann man durch Abzug einer bestimmten Kochsalzmenge mit größter Genauigkeit die Resultate der 3. Methode erzielen. — Ich bin jedoch kein Vertheidiger von solchen Correctionen, wenn man dieselben umgehen kann, und habe deshalb auch die zu diesem Zwecke erforderlichen Versuche nicht weiter fortgesetzt. Durch Anwendung einiger Vorsichtsmaaßregeln lassen sich bei der Silberprobe die erwähnten störenden Einflüsse der Temperatur größtentheils unschädlich machen. Man kühle nur alle Probeflaschen mit Wasser von der gewöhnlichen Lufttemperatur ab, und erhalte dieselben stets bei constanter Temperatur. Alsdann sind die Proben unter einander vergleichbar und stimmen mit der Controle überein; im andern Falle nicht. Ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaaßregeln sind die 1. und 2. Methode ganz verwerflich.

In Bezug auf den Einfluß der Temperatur der Probeflasche will ich folgende Angaben in runden Zahlen mittheilen, ohne jedoch ihren Gebrauch anzuempfehlen.

	Findet man einen höheren Gehalt nach der 1. als nach der 3. Methode.
Bei 5° C.	0,3 Milligr.
„ 10° C.	0,4 „
„ 15° C.	0,5 „
„ 20° C.	0,6 „
„ 24° C.	0,7 „

Wer einigermaaßen auf Genauigkeit sieht, wird, bei Anwendung der ersten Methode, sowie der Gay-Lussac'schen Correctionstabelle für den Einfluß der Temperatur auf die Normallösung, erkennen, daß die Temperatur der Probeflasche in vielen Fällen einen ebenso großen Einfluß auf das Resultat ausübt, als die Temperatur der Normallösung.

Sechstes Kapitel.

Zurücktitriren mit Silberlösung.

Gay-Lussac empfiehlt überall, wo er eine größere Genauigkeit erreichen will, und auch wohl in den Fällen, wo durch die Kochsalzlösung möglicherweise alles Silber auf einmal niedergeschlagen, oder zu viel Kochsalz zugesetzt worden wäre, Zehntelsilberlösung hinzuzufügen, damit ebenso wie mit der Zehntelkochsalzlösung zu verfahren und das Silber in gleicher Weise wie das Kochsalz in Rechnung zu bringen. Hatte er z. B. die Normalkochsalzlösung hinzugegeben und alsdann noch 1 CC. Zehntelkochsalzlösung, ohne daß diese noch einen Niederschlag hervorgebracht hat, so war sie ohne Einwirkung. Nun setzt er 2 CC. Zehntelsilberlösung hinzu, wovon der erste nicht gerechnet wird, weil er zur Neutralisirung des 1 CC. Zehntelkochsalzlösung dient. Es entsteht nunmehr eine Trübung; hierauf setzt er noch 1 CC. Zehntelsilberlösung hinzu; abermalige Trübung; ein weiterer CC. giebt jetzt keinen Niederschlag mehr. Er rechnet dann den letzten CC. gar nicht mehr und von

dem vorletzten nur die Hälfte, und da der erste auch nicht in Rechnung gebracht wird, so hat er im Ganzen 1,5 CC. Zehntelsilberlösung verbraucht. Diese zieht er von 100 CC. Normallösung ab und sagt, daß im Ganzen 98,5 CC. Kochsalz verbraucht worden seien.

Ich habe in dem Kapitel über den neutralen Punkt und den wechselseitigen Niederschlag bereits gezeigt, daß man auf diese Weise bei einer Temperatur von 15—17 ° C. einen Fehler von 1 Milligr. begeht, abgesehen von der Unvollkommenheit der zweiten Methode (S. 94), wenn man dabei sowohl bei dem Controlversuche, als bei dem Probiren von Legirungen nicht auf dieselbe Weise verfährt.

Chaudet (L'art de l'essayeur. Paris 1835, p. 96, 101 und 106) verwirft die Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd, weil die Flüssigkeit durch Schütteln nur schwierig oder gar nicht klar wird. S. 107 wiederholt er dieses und nennt das salpetersaure Silberoxyd, wenn man mit Kochsalzlösung zu weit gegangen ist, »un mauvais réactif«. Er hält dann dafür, daß man die Probe wiederholen müsse.

Auch er hat demnach, ebensowenig wie Gay-Lussac, die Schwierigkeit gekannt, welche das salpetersaure Silberoxyd in Bezug auf den durch die Probe gefundenen Silbergehalt bereitet.

Bemerkenswerth ist es, daß wir bei Cahours (Leçons de Chimie, art. Silber) in Bezug auf den Nachtheil des salpetersauren Silberoxydes zur Beendigung der Probe dasselbe wie bei Chaudet finden. Als Hauptgrund führt er den Umstand an, daß die Flüssigkeit nur schwierig klar

wird »et l'on se trouve exposé presque toujours à trouver un titre inférieur.« — Letzteres kann sich nicht auf das schwierige Klarwerden der Flüssigkeit beziehen. — Der Ausdruck »presque toujours« ist hier aus der Feder von Cahours von Bedeutung, da man bei 15—17 ° C. immer 1 Milligr. Silber zu wenig findet, sobald man nicht sämmtliche Proben, der Controle, sowie der Legirungen, mit Zehntelsilberlösung beendigt. In viel höherem Grade ist dies aber noch bei höheren Temperaturen der Fall.

Pelouze (Traité 2. édit., T. 3, p. 341) spricht es deutlich aus, daß er das 1 Milligr. Silber, worum es sich bei 15—17 ° C. handelt, ganz übersieht. Wenn nach Hinzufügung der Normallösung, sagt er, 1 CC. Zehntelkochsalzlösung keinen Niederschlag mehr erzeugt, so sättigt man mit 1 CC. Zehntelsilberlösung. Man setzt alsdann, nach seiner Angabe, so lange Zehntelsilberlösung hinzu, bis man keinen Niederschlag mehr sieht. Waren also 4 CC. erforderlich, und der letzte erzeugte keinen Niederschlag mehr, so rechnet er 2,5. — Daß er hier bei 15—17 ° C. einen Fehler von 1 Milligr. begeht, ist erwiesen.

Ganz denselben Fehler kann Pelouze auch bei seiner Controle begehen (p. 342) und zwar aus demselben Grunde. Er bereitet seine Normallösung so, daß so viel wie möglich 100 CC. 1 Grm. Silber niederschlagen. Wenn nun die Normallösung zu stark ist, sagt er, und man 1 CC. Zehntelsilberlösung nöthig hat, um 1 Grm. Silber mit 100 CC. Normallösung in Uebereinstimmung zu bringen, so muß man die Controle zu 1001 berechnen. Dies ist aber falsch; er muß vielmehr nach seiner Methode, bei einer Temperatur

der Probeflasche von 15—17 ° C., eins abziehen, denn er titrirt mit Kochsalz aufwärts.

Und wie verhält es sich nun mit den Resultaten solcher Silberproben, die mit einer solchen Controle verglichen werden?

Wir sahen S. 105, daß man bei 15—17 ° C. nach der zweiten Methode (die sich hierin wie die erste verhält) den neutralen Punkt um 0,5 Milligr. überschreitet. Setzen wir also den Fall, daß Pelouze Silberlegirungen probirt, und daß er seiner Controle 1 CC. Zehntelsilberlösung zugesetzt hat, so liegt bei 15—17 ° C. die Hälfte davon unterhalb des neutralen Punktes. Er berechnet daher alle Legirungen durch diese Controle 1 Milligr. zu niedrig, weil er seine Controle um ebensoviel zu hoch annimmt. Titrirt man auch tropfenweise und mit der größten Genauigkeit, so bleibt doch der Fehler bei 15—17 ° C. 1 Milligr.

Freilich, wenn man solche Fehler außer Acht läßt, so hat man auch nicht nöthig, das Silber auf $1/10$ oder $1/20$ Milligr. genau abzuwiegen.

Daß man mit kleinen Mengen Zehntelsilberlösung nicht zurücktitriren kann, bei Anwendung der ersten und zweiten Methode, ist zur Genüge bewiesen; es sei denn, daß man tropfenweise die Grenze des dadurch erzeugten Niederschlages sucht. Dieser Punkt ist allerdings ebenso sicher wie der Grenzpunkt des Kochsalzniederschlages. Man muß dann ebenso viel Kochsalz abziehen, als man Silberlösung zugesetzt hat, und zwar sowohl für die Controlversuche, als auch für die Proben.

Abgesehen von allem bereits früher über diesen Punkt Mitgetheilten, will ich hier nur die für die Praxis wichtige Bemerkung hinzufügen, daß, wenn man etwa mit dem Zusatze der normalen oder Zehntelkochsalzlösung zu weit gegangen ist, man ohne Nachtheil Zehntelsilberlösung jedesmal wenigstens 2 CC. bei gewöhnlicher Lufttemperatur zusetzen kann. Man titrirt alsdann wieder aufwärts mit kleinen Mengen Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages. Diese 2 CC. Zehntelsilberlösung ziehe man später einfach von der Gesammtmenge der verbrauchten Kochsalzlösung ab, wenn man nach der 1. oder 2. Methode gearbeitet hat.

Gesetzt, man habe die Normalkochsalzlösung hinzugesetzt und 0,25 CC. Zehntellösung erzeugen keinen Niederschlag mehr; setzt man nun 2 CC. Zehntelsilberlösung hinzu, und beobachtet man nach allmäligem Zusatz von 1,75 CC. Zehntelkochsalzlösung die äußerste Grenze eines Niederschlages, so hat man: $1000 + 0{,}25 - 2 + 1{,}75 = 1000$, das heißt: die Normalkochsalzlösung hat sämmtliches Silber genau bis zur Grenze ausgefällt.

Wenn man die Probe stets mit Kochsalz beendigt, so zieht man die zugefügte Zehntelsilberlösung nur von der Kochsalzmenge ab; beendigt man die Analyse dagegen mit Silberlösung, so begeht man jedesmal einen größeren oder kleineren Fehler, je nach der Temperatur der Probeflasche, wenn man nicht Controle und Legirungen ganz auf dieselbe Weise behandelt. Versäumt man das Letztere, so beträgt der Fehler das Doppelte von den S. 109 angegebenen Zahlen:

bei	5 ° C.	0,6	Milligrm.
„	10 ° C.	0,8	„
„	15 ° C.	1,0	„
„	20 ° C.	1,2	„
„	24 ° C.	1,4	„

Wie war es wohl möglich, daß man, bei der großen Anzahl bereits ausgeführter Silberproben, auch diesen Fehler nicht entdeckt hat?

Man findet überall angegeben, daß sich beim Zurücktitriren mit Silber die Flüssigkeit so stark trübe. Ich habe dies niemals beobachtet. Wäre es wirklich der Fall gewesen, so hätte ich die sämmtlichen in dem Kapitel über den wechselseitigen Niederschlag mitgetheilten Versuche nur mit der größten Mühe haben ausführen können. Allein ich hatte mit keinerlei Schwierigkeiten zu kämpfen. Daß ich jenes Trübwerden der Flüssigkeit beim Zurücktitriren mit Silberlösung gar nicht kenne, kann ich nur 1) dem Gebrauche von chemisch reinem Wasser und Kochsalz, 2) der Anwendung einer Normallösung zuschreiben, die den ganzen Silbergehalt nie auf einmal (siehe Normallösung und oben S. 18), und daher das Chlorsilber von großflockiger Beschaffenheit niederschlägt.

Siebentes Kapitel.

Die Normallösung.

Aus der Normalkochsalzlösung bereitet man die Zehntellösung. Beide dienen als Maaß für den Silbergehalt, und man sollte daher füglich auf ihre Bereitung und ihren Salzgehalt die größte Sorgfalt und Genauigkeit verwenden (siehe die Methode).

Wenn man auch unter dieser sorgfältigen Bereitungsweise die Berücksichtigung des Umstandes versteht, daß genau 100 CC. Normallösung bei 15 ° C. 1 Grm. Silber niederschlagen müssen, dann vergesse man aber doch auch nicht, worüber ich mich bereits früher S. 55 ausführlich verbreitet habe, daß die Temperatur der Probeflasche Alles umstoßen kann. Wenn auch 100 CC. einer Normallösung von 15 ° C., und bei einer Temperatur der Probeflasche von 15 ° C., genau 1 Grm. Silber niederschlagen, so ist dies doch keineswegs mehr der Fall, wenn die Probeflasche eine Temperatur von 10 ° oder von 20 ° C. besitzt. Bei Befolgung der ersten oder zweiten Methode ist der Salzgehalt im ersten Falle zu groß, im letzten zu niedrig (S. 94).

Kein Wunder daher, daß man mit der Gay-Lussac'schen Correctionstabelle, welche nur den Einfluß der Temperatur auf das Volumen der Normallösung berücksichtigt, nicht zum Ziele kam, und unerklärbare Abweichungen an der Normallösung beobachtete.

Ich behaupte daher, daß eine Normalkochsalzlösung,

auf deren Bereitung man die größte Sorgfalt verwendet hat, um sie mit einer bestimmten Menge Silber in Uebereinstimmung zu bringen, niemals vollständig befriedigen wird. Denn hat man dieselbe bei 15 ° C. bereitet, so bedarf man, um sie für andere Temperaturen ohne Controle gebrauchen zu können, zweier Correctionstabellen; eine für die Ausdehnung der Normallösung und eine zweite für den Einfluß der Temperatur der Probeflasche, wenn man nämlich nach der ersten oder zweiten Methode arbeitet. Für die dritte Methode allein genügt es, nur die Ausdehnung der Normallösung beim Erhitzen zu kennen*).

Vielleicht wäre es dann ebenso gut, wenn man alle näheren Bestimmungen der Normallösung ganz außer Acht ließe, und sich einfach mit einer Normallösung begnügte, deren Gehalt man annähernd kennt? Dies ist indeß keineswegs der Fall. Die Normallösung muß so genau, wie immer möglich, bereitet sein, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Je genauer dieselbe ist, desto schneller beendigt man die Analyse, und man braucht wenigstens bei der Controle nicht lange zu probiren, wie viel Zehntellösung man noch zuzusetzen hat.

2) Ist dieselbe genau bereitet, dann allein hat die fortwährende und wechselseitige Controle mit dem Feinsilber;

---

*) Die Zehntelkochsalzlösung dehnt sich auch beim Erwärmen aus, da jedoch jeder CC. derselben nur 1 Milligr. Silber vorstellt, und der Einfluß ihrer Ausdehnung beim Erwärmen geringer ist, als alle anderen unvermeidlichen Fehler, so braucht man ihre Ausdehnung gar nicht in Rechnung zu bringen.

wovon in der Folge noch genauer die Rede sein wird, ihre Giltigkeit.

3) Entspricht die Normallösung so viel wie möglich 1 Grm. Feinsilber, so begeht man keinen Fehler durch Veränderung der Löslichkeit des Chlorsilbers in dem vorhandenen salpetersauren Natron. Diese Löslichkeit hängt auch außerdem von der Menge des vorhandenen Wassers ab.

4) Man erreicht nur dann durch das Abwiegen des Feinsilbers und der Legirungen ein zuverlässiges Resultat, wenn man eine Normallösung von constanter Stärke hat, eine Lösung, welche man nach dem Verbrauche, so nahe wie möglich, wieder von derselben Stärke bereitet.

5) Nur dann, wenn man auf Erreichung einer constanten Zusammensetzung der Normallösung alle Sorgfalt verwendet, ist die einmal bereitete Zehntellösung stets brauchbar und richtig. Auch nur dann ist es möglich, mit Silber zurück- und hierauf wieder mit Kochsalz vorwärts zu titriren, wenn man unvorsichtigerweise den richtigen Punkt überschritten haben sollte.

Ich erlaube mir an dieser Stelle eine Bemerkung beizufügen, auf deren wichtige Bedeutung ich bereits S. 19 bei dem Chlorsilber aufmerksam gemacht habe. Es ist nämlich ganz verkehrt, durch die Normallösung auf einmal den ganzen Silbergehalt so genau wie möglich zu fällen, und zwar aus dem Grunde, weil man alsdann die Flüssigkeit durch Schütteln viel schwieriger klar erhalten kann. Es muß nach dem Zusatze der Normallösung noch etwas Silber, am besten 2 bis 3 Milligr., in der Flüssigkeit bleiben. Alsdann erhält man beim ersten Schütteln (vorausgesetzt, daß die

Normallösung aus chemisch reinem Kochsalz und Wasser bereitet ist) große Flocken und eine helle Flüssigkeit. Wenn man jetzt mit Zehntelkochsalzlösung weiter titrirt, so erhält man zwar einen feinen Niederschlag; allein dieser letztere wird von den einmal vorhandenen großen Flocken vollständig aufgenommen, und die Flüssigkeit bleibt während der ganzen Analyse hell, selbst bei dem Zurücktitriren mit Silber, wenn auch in diesem Falle in etwas geringerem Grade, und am wenigsten bei dem neutralen Punkte. Allein auch in den beiden letzten Fällen hängt die helle Beschaffenheit der Flüssigkeit von der Größe der bei der ersten Fällung erhaltenen Flocken ab. Die Gegenwart von freiem Silber in der Flüssigkeit und das Umschütteln unmittelbar nach der Fällung sind zwei Hauptbedingungen.

Um freies Silber in Lösung zu behalten, ist es nicht unbedingt nöthig, die Normallösung etwas schwächer zu machen. Man wiege nur einfach 2 bis 3 Milligr. Silber mehr ab, als 1000. Diese werden dann durch eine gut bereitete Normallösung auf einmal niedergeschlagen. Der Ueberschuß des abgewogenen Silbers bietet bei dem Zusetzen der Zehntellösung keine Schwierigkeit. Weiß man z. B., daß 1003 Milligr. Silber abgewogen wurden, und entspricht die Normallösung genau 1000, so kann man unmittelbar nach dem ersten Umschütteln 2,5 CC. Zehntellösung zusetzen, abermals umschütteln und jetzt vorsichtig die noch fehlenden 0,5 CC. aufsuchen. Auf diese Weise, oder mit einer Normallösung von 997 bis 998 habe ich stets gearbeitet, ohne jemals eine trübe Beschaffenheit der Flüssigkeit beobachtet zu haben, außer dann, wenn ich sie

absichtlich hervorgerufen habe, um dieselbe zu studiren. Es ist hierzu weiter Nichts erforderlich, als auf einmal die grade verlangte oder auch etwas mehr betragende Kochsalzmenge hinzuzufügen, oder die Flasche beim ersten Male vor dem Umschütteln längere Zeit stehen zu lassen. Bei Zusatz eines sehr beträchtlichen Kochsalzüberschusses wird die Flüssigkeit auch wieder vollkommen klar. Die kleineren Flocken von Chlorsilber entstehen daher in der Nähe des neutralen Punktes, wo ein Schwanken in der Wirkung der chemischen Verwandtschaftskräfte eintritt.

Man sieht leicht ein, daß, wenn man immer 2 bis 3 Milligr. Silber mittelst der Zehntelkochsalzlösung zu bestimmen hat, auf die Bereitung dieser letzteren eine große Sorgfalt verwendet werden muß. Der Fehler, welcher daraus erwächst, daß man die Quantität Wasser in der Probeflasche um 2 bis 3 Proc. zu hoch nimmt, und dadurch die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron erhöht (S. 50), kann hier, als der kleinste von allen, gar nicht bemerkt werden.

Gay-Lussac (l. c. p. 16) giebt an, man soll zur Bereitung der Normallösung kein reines Kochsalz anwenden, weil dasselbe in hohem Grade Feuchtigkeit aus der Luft anziehe (was jedoch in Vergleich zu dem Kochsalz des Handels ganz unrichtig ist), sondern gewöhnliches Kochsalz, wie es im Handel vorkommt. Man soll davon eine 1 Grm. Silber annäherungsweise entsprechende Menge abwiegen, so daß also in 100 CC. Lösung 0,54141 Kochsalz enthalten sind (S. 7), und alsdann durch Probiren mit reinem Silber und Zusatz von Kochsalz oder Wasser soviel wie

möglich die angegebenen Zahlen erreichen. Eine größere Genauigkeit, als auf $^1/_4$ Milligr., kann, seiner Ansicht nach, doch nicht erzielt werden. Er versteht darunter nämlich, daß 0,54141 Grm. Kochsalz*) (hier als rein gedacht) grade 1 Grm. Silber bis auf $^1/_4$ Milligr. genau niederschlagen sollen. Die Ungenauigkeit von $^1/_4$ Milligr. schreibt er auf Rechnung seiner Probirwaagen. Daß ihm eine größere Genauigkeit bei der Fällung des Silbers mittelst Kochsalz wohl bekannt war, beweist der Zusatz, welchen er noch macht, um die chemische Neutralität für 1 Grm. Feinsilber mit 100 CC. der Normallösung, wie er sie zu erreichen wünschte, auszudrücken: «Le plus sur, lorsqu'on est très près du titre, sera de mettre de la liqueur dans deux verres à pied et de verser dans l'un quelques gouttes de dissolution décime de sel marin et dans l'autre un nombre correspondant de gouttes de dissolution décime de nitrate d'argent. On juge de quel côté se manifeste l'opalescence, et l'on continue l'essai de la dissolution normale, après avoir réuni les liqueurs des deux verres, puisque les deux quantités des dissolutions décimes de sel marin et d'argent, se détruisant reciproquement, ne changeront rien à l'essai».

Dieser Ausspruch, der die Grundlage der bereits erwähnten und später noch genauer zu beschreibenden dritten Probirmethode bildet, zeigt uns, welcher Genauigkeit

---

*) Die Gay-Lussac'sche Zahl ist nach den damaligen (1832) Aequivalentgewichten des Silbers und Kochsalzes 0,54274 (l. c. p. 16) angegeben.

Gay-Lussac bereits von Anfang an das ganze Verfahren für fähig hielt, und einen wie großen Werth er auf eine sehr genau und richtig bereitete Normallösung legte.

Ueber das Verfahren, die Richtigkeit der Normallösung zu prüfen, habe ich Nichts hinzuzufügen; daß es aber rathsam ist, reines Kochsalz und reines Wasser dazu zu verwenden, werde ich weiter unten besprechen (Die Methode). Auffallend ist es, daß Gay-Lussac bei dem Probiren nicht dieselbe Genauigkeit wie bei der Darstellung der Normallösung empfiehlt. Hier sucht er den neutralen Punkt, dort schlägt er mit einem Ueberschusse von Kochsalz nieder, oder begeht im Zurücktitriren mit Silber einen Fehler.

Achtes Kapitel.

Einfluß der Temperatur auf die Normallösung.

Man mißt die Normallösung stets mit demselben Maaße, das heißt mit derselben Pipette; die Temperatur der Luft aber, und daher auch der in dieser Luft befindlichen Pipette, sowie der Normallösung, ist fortwährenden Schwankungen unterworfen. Man sagt gewöhnlich, daß eine und dieselbe Pipette, stets bis zu demselben Punkte gefüllt, eine constante Kochsalzmenge in die Probeflasche abfließen läßt. Wenn dies aber richtig sein soll, so ist man genöthigt, eine Correction wegen der Temperatur anzubringen.

Gay-Lussac (l. c. p. 34) hat diesem Umstande nur eine sehr unvollkommene Berücksichtigung gewidmet. Er

brachte eine bestimmte Menge Normallösung auf folgende Temperaturen: 0 — 5 — 10 — 15 — 20 — 25 — 30 Grade C. Jedesmal füllte er die Pipette dreimal mit einer jeden auf den bestimmten Temperaturgrad gebrachten Flüssigkeit, ließ dieselbe vollständig ausfließen und wog die Flüssigkeit. Hierauf dividirte er das Gewicht durch drei, und erhielt auf diese Weise die durchschnittliche Menge der Normallösung, welche in einer Pipette, bei diesen Temperaturen, enthalten sein kann. Die Werthe für die dazwischen liegenden Temperaturen ermittelte er durch Interpolation.

Seine Hauptzahlen sind folgende:

Temperatur . .	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Gewicht der Normallösung, welche aus der Pipette ausgeflossen ist	100,113	100,118	100,099	100,039	99,944	99,836
Gewichtsdifferenz	+0,014	+0,019	0	−0,060	−0,155	−0,263.

Gay-Lussac nimmt nun hier das Volumen statt des Gewichtes, was auch, wegen des sehr geringen Unterschiedes, ohne Weiteres geschehen kann, und kommt dann zu folgendem Resultate: Eine bei 15° C. bereitete Normallösung läßt sich ohne weitere Correction bei der Silberprobe verwenden, wenn letztere gleichfalls bei einer Temperatur von 15° C. ausgeführt wird. Ist die Temperatur bei der Probe höher, z. B. 20° C., so darf man nicht 100 CC., sondern 100—0,06=99,94 CC. in Rechnung bringen. Bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 10° C., ist die Normallösung in Folge der Zusammenziehung zu stark gewor-

den; man muß deshalb statt 100 CC. 100+0,019= 100,019 CC. in Rechnung bringen. — Und wenn die Normallösung in 100 CC. bei 15° C. genau 1000 Milligr. Feinsilber vorstellt, so würde man, ohne diese Correction, blos wegen der Temperaturdifferenz in der Normallösung von 5° C. über und unter 15° C., oder der Temperatur, wobei dieselbe bereitet und geprüft und durch 1 Grm. Feinsilber festgestellt worden ist, im ersten Falle einen Fehler von 6 Zehntausendsteln, im zweiten von 2 Zehntausendsteln begangen haben.

Diese Werthe sind, nach Gay-Lussac, für jeden Grad C. folgende:

5° +0,1	12° +0,2	19° —0,5	25° —1,6
6° +0,2	13° +0,1	20° —0,6	26° —1,8
7° +0,2	14° +0,1	21° —0,8	27° —2,0
8° +0,2	15° 0	22° —1,0	28° —2,2
9° +0,2	16° —0,1	23° —1,2	29° —2,4
10° +0,2	17° —0,2	24° —1,4	30° —2,6.
11° +0,2	18° —0,3		

Ich habe diese Gay-Lussac'schen Resultate geprüft, um so mehr, da die Correctionen für die Temperaturen unterhalb 15° C. ein so eigenthümliches Ansehen haben, daß sie meiner Ansicht nach unmöglich die Wahrheit ausdrücken können.

Auf die Frage, was wir hier zu wissen nöthig haben, antworte ich: „Die Ausdehnung einer in einem Glase enthaltenen Flüssigkeit.“ Ist nun etwa diese Flüssigkeit eine ganz und gar fremdartige, die keiner uns bekannten nahe steht? Im Gegentheil, es handelt sich um die Ausdehnung einer Flüssigkeit, die fast reines Wasser, und deren Salzge-

halt gering ist. Er beträgt ½ Proc., also in 100 CC. grade 0,54141 Grm. Es ist daher eine Flüssigkeit, deren Ausdehnung uns annähernd bereits bekannt ist von der Ausdehnung des Wassers her. Die Ausdehnung des Glases kennen wir für diesen Zweck ebenfalls mit hinreichender Genauigkeit. Kommt nun noch hinzu, daß nicht blos die Ausdehnung des Wassers, sondern auch des Meerwassers, welches nur sechsmal mehr Kochsalz enthält, als die Normallösung, untersucht ist, und deshalb die Ausdehnung der Normallösung, welche zwischen derjenigen des reinen Wassers und des Meerwassers liegt, aus dem bereits Bekannten konnte abgeleitet werden: dann muß es allerdings befremden, daß man jemals die unterhalb 15 ° C. in jeder Beziehung falschen Gay-Lussac'schen Zahlen für richtig gehalten hat.

Eine kurze historische Uebersicht scheint hier ganz am Orte zu sein; ich entnehme sie zum Theile meiner Abhandlung: Het zee-water en het zout in verband tot nijverheid en wetgeving beschouwd, 1851, p. 105 ff.

Ich beschränke mich zuerst auf die Ausdehnung des Wassers und Meerwassers, und zwar nur für fünf verschiedene Temperaturen.

Depretz fand für die Ausdehnung des Wassers:

bei 4 ° C. = 1.		bei 15 ° C. = 1.	
5 °	1,0000082	5 °	0,999134
10 °	1,0002684	10 °	0,999394
15 °	1,0008751	15 °	1
20 °	1,00179	20 °	1,000914
25 °	1,00293	25 °	1,00205.

Hiermit stimmen die Resultate von Kopp (Pogg. Annal. Bd. 72, S. 223) und die von Pierre, berechnet von Frankenheim (Pogg. Ann. Bd. 86, S. 451) fast genau überein.

Muncke hat die Ausdehnung eines von Gmelin künstlich bereiteten Seewassers bestimmt:

bei 0 ° C. = 1.		bei 15 ° C. = 1.	
5 °	1,0004355	5 °	0,99853
10 °	1,0010214	10 °	0,99911
15 °	1,0019082	15 °	1
20 °	1,0030627	20 °	1,00115
25 °	1,0044181	25 °	1,00253.

In der citirten Abhandlung (S. 113) habe ich für eine Mischung von Meerwasser mit reinem Wasser, welche zufällig die doppelte Dichtigkeit der Normallösung besitzt, deren spec. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde, folgende Zahlen mitgetheilt:

	Spec. Gew.
bei 5 °	1,0099
„ 10 °	1,0094
„ 15 °	1,0089
„ 20 °	1,0080
„ 25 °	1,0070.

Wenn nun das künstlich bereitete Meerwasser von Muncke einen Salzgehalt von 3,7 Proc. und ein spec. Gewicht von 1,0276 besitzt, so wird es uns dadurch möglich, die Resultate Gay-Lussac's für die Normallösung zu prüfen, deren spec. Gewicht bei 15 ° C. 1,004 beträgt.

Wir erhalten nämlich nachfolgende Zahlen, worin man bei den Gay-Lussac'schen Resultaten noch die Ausdehnung des Glases einzuführen hat, welche jedoch, da sie für 100° C. nur $^1/_{1200}$ beträgt, die große Verschiedenheit nicht erklärt:

Ausdehnung durch Wärme, das Volumen bei 15° C. = 1 gesetzt, ausgedrückt in Tausendsteln:

	Normallösung. Gay-Lussac.	Wasser. Kopp.	Wasser. Depretz.	Wasser. Frankenheim.	Meerwasser und reines Wasser. Spec. Gew. bei 15°C. = 1,0089.	Künstliches Meerwasser. Muncke.
5°	0,14	0,812	0,87	0,837	1,0	1,47
10°	0,19	0,571	0,61	0,589	0,5	0,89
15°	0	0	0	0	0	0
20°	0,60	0,872	0,91	0,867	0,9	1,15
25°	1,55	2,020	2,05	1,980	1,9	2,53.

Es wird nunmehr wohl Niemand mehr an der Unrichtigkeit der Gay-Lussac'schen Zahlen zweifeln, besonders was die Angaben für die Temperaturen unter 15° C. betrifft; denn vor allen Dingen ist die Ausdehnung einer schwachen Kochsalzlösung, wie die Normallösung, nicht kleiner, sondern größer als die des reinen Wassers, aus dem einfachen Grunde, weil sich die Ausdehnung des Kochsalzes nach der des Wassers richtet; auf der andern Seite kann aber auch jenes ½ Proc. Kochsalz in der Normallösung keine bedeutende Abweichung ihres Ausdehnungscoëfficienten von dem des Wassers bewirken. Gay-

Lussac hätte selbst fast die Ausdehnung des Wassers für die Normallösung setzen können, vermindert um die des Glases, weil sich ja auch die Pipette ausdehnt.

Was die von mir aus der Abhandlung: »over het zeewater« angeführten Versuche betrifft, so können dieselben auf keine so große Genauigkeit, als hier verlangt wird, Anspruch machen. Ich habe sie auch nur in der Absicht gewählt, um das spec. Gewicht von Kochsalzlösungen bei verschiedenen Temperaturen, zum Gebrauche eines gläsernen Aräometers, kennen zu lehren. Da diese Versuche durch Wägung mit einem birnförmigen Glaskölbchen, dessen Ausdehnung nicht in Rechnung gebracht wurde, ausgeführt wurden, so will ich denselben um so weniger eine genauere Betrachtung widmen, als dabei nur 4 Decimalstellen bestimmt sind, und es für die genauere Kenntniß der Ausdehnung grade auf die 4. Decimale ankommt. Allein es herrscht immerhin eine unverkennbare Uebereinstimmung zwischen den Resultaten dieser Versuche und denen von Despretz, Kopp und Pierre, woraus daher weiter hervorgeht, daß zwischen der Ausdehnung des Wassers und einer sehr verdünnten Kochsalzlösung nur ein sehr geringer Unterschied sein kann.

Bei 15° C. betrug das spec. Gewicht einer Mischung von Meerwasser und reinem Wasser, deren Ausdehnung bereits besprochen wurde, 1,0089, während das spec. Gewicht der Normallösung bei 15° C. = 1,004.

Aus der angeführten Abhandlung S. 113 nehme ich noch nachfolgende Bestimmungen hier auf, um nunmehr annähernd den Einfluß der Ausdehnung auf eine verdünnte

Kochsalzlösung (hier eine Mischung von Meerwasser mit reinem Wasser) kennen zu lernen:

	I. Spec. Gew.	II. Spec. Gew.	III. Spec. Gew.
5°	1,0182	1,0207	1,0289
10°	1,0177	1,0202	1,0284
15°	1,0171	1,0195	1,0274
20°	1,0161	1,0185	1,0264
25°	1,0151	1,0175	1,0252.

Von diesen Bestimmungen gilt die bereits gemachte Bemerkung, besonders, daß sie nur 4 Decimalstellen enthalten und daher die Ausdehnung nur in runden Zahlen veranschaulichen können. Ich habe sie aber trotzdem hier aufgenommen, um, in Verbindung mit den oben erwähnten Resultaten, nunmehr zu zeigen, wie falsch die Versuche von Gay-Lussac für Temperaturen unterhalb 15° C. sind. Zu dem Ende will ich die oben erwähnten Zahlen von Muncke und der Mischung aus Meerwasser und reinem Wasser, welche bei 15° C. ungefähr ein doppelt so großes spec. Gewicht als die Normallösung, nämlich 1,0089 zeigt, hier zusammenfassen:

Ausdehnung und Zusammenziehung durch Wärme, das Volumen bei 15° C. = 1 gesetzt, ausgedrückt in Tausendsteln:

bei 15°	Salzlösung. spec. Gew. 1,0089;	Salzlösung. spec. Gew. 1,0171;	Salzlösung. spec. Gew. 1,0195;	Salzlösung. spec. Gew. 1,0274;	Muncke. Meerwasser.
5°	1,0	1,1	1,2	1,5	1,47
10°	0,5	0,6	0,7	1,0	0,89
15°	0	0	0	0	0
20°	0,9	1,0	1,0	1,0	1,15
25°	1,9	2,0	2,0	2,2	2,53.

So weit das Geschichtliche. Es folgt daraus zur Genüge: 1) daß man, um auf $1/5000$ genau probiren zu können, eigentlich keiner neuen Versuche in Betreff des Einflusses der Temperatur auf die Normallösung mehr bedarf; 2) daß Alle, welche die Correctionstabelle von Gay-Lussac gebrauchten, bei allen Temperaturen unterhalb 15° C. beträchtliche Fehler begangen haben.

Ich glaubte diesen Punkt etwas genauer untersuchen zu müssen, weil alle oben genannten Resultate entweder zu diesem Zwecke nicht genau genug waren, oder nur die Ausdehnung der Flüssigkeit ausdrückten. Zum Gebrauche bei der Probirmethode aber müssen sie den Unterschied der Ausdehnung der Normallösung und der Pipette angeben. Letztere dehnt sich durch Wärme ebenso wie die erste aus. Die ausgedehntere Flüssigkeit enthält aber in demselben Maaßgefäße weniger Kochsalz. Wird aber das Maaßgefäß selbst größer, so enthält dasselbe auch, bei Ausdehnung der Flüssigkeit, wiederum eine größere Menge Kochsalz, weil eben das Maaß selbst größer geworden ist. Daher muß man wissen, wie groß die Ausdehnung der Flüssigkeit innerhalb der ausgedehnten Pipette ist.

Natürlich unterstelle ich dabei, daß Pipette und Normallösung sich auf gleicher Temperatur befinden; ist dies aber nicht der Fall, so ist keine Correction möglich.

Ich habe zu dieser Untersuchung ein großes Glasthermometer mit Normallösung gefüllt. Der Inhalt betrug bei 15° C. 95,15 CC. und die Thermometerröhre, worin die Ausdehnung vorgenommen wurde, hatte einen solchen Durchmesser, daß jeder Grad der Scala 0,0014353 CC.

ausdrückte. Das obere Ende dieses mit Normallösung gefüllten Thermometers war, um ein Verdampfen zu verhüten, verschlossen. — Auf diese Weise habe ich eine Reihe übereinstimmender Beobachtungen gemacht. Die Kugel tauchte in Wasser, während mit zwei gleichgehenden Thermometern beobachtet wurde; erst nach Verlauf von 1/2 Stunde wurde der Stand der Normallösung in der Röhre notirt, nachdem beide Thermometer in dem fortwährend in Bewegung erhaltenen Wasser denselben Stand eingenommen hatten.

Das Resultat war folgendes:

	Stand der Flüssigkeit, ausgedrückt in Theilen der Scala.	In CC.	Unterschied des Volumens der ganzen Masse in Tausendsteln:
5°	48	0,068894	0,724
10°	33,5	0,048083	0,505
15°	0	0	0
20°	50	0,071765	0,754
25°	118	0,169365	1,780.

Diese Resultate sind nun in dieser Gestalt brauchbar für die Silberprobe, und gewähren eine hinreichende Genauigkeit. Bringt man in denselben die Correctionen für die Ausdehnung des Glases an, so erhält man, unter Annahme einer linearen Ausdehnung des Glases für 100° C. $\frac{1}{1200}$, folgende, nahezu mit denen von Depretz, Kopp und Frankenheim gefundenen übereinstimmende Zahlen:

	Wahre Volumdifferenz der Normallösung in Tausendsteln.	Wahre Volumdifferenz des Wassers. Kopp.	Depretz.	Frankenheim.
5°	0,96	0,81	0,87	0,84
10°	0,62	0,57	0,61	0,59
15°	0	0	0	0
20°	0,87	0,87	0,91	0,87
25°	2,06	2,02	2,05	1,98.

Für die Temperaturen von 10 und 20° C. ist die Uebereinstimmung meiner Versuche mit denen der anderen Beobachter in Betreff des Wassers hinlänglich genau. Bei 5° C. aber zeigt sich besonders ein Unterschied, und ich glaube ebenso wenig an den Resultaten von Depretz, Kopp und Frankenheim für reines Wasser, als an den meinigen, mehrmals mit demselben Erfolge mit Normallösung erhaltenen zweifeln zu dürfen. Meine Normallösung hatte ein spec. Gewicht von 1,004 und kann daher die Ausdehnbarkeit derselben nur wenig von der des Wassers verschieden sein. Allerdings könnte das Wasser in der Nähe der größten Dichtigkeit vielleicht eine Verschiedenheit zeigen. Aus diesem Grunde habe ich, um alle Unsicherheit zu beseitigen, den Punkt der größten Dichtigkeit der Normallösung bestimmt.

Bekanntlich liegt dieser Punkt für Wasser bei + 4° C.; für Meerwasser fand Depretz denselben bei — 3°,67; für eine Kochsalzlösung von 1,020 spec. Gewicht, bei — 1°,56; für eine Kochsalzlösung von 1,01 spec. Gew. bei + 1°,87 C. liegend.

Wenn nun auch für die Normallösung von 1,004 spec.

Gewicht der Punkt der größten Dichtigkeit noch etwas tiefer als bei reinem Wasser liegt, so muß doch der Unterschied ihres Volumens von 10 bis 5° C. größer sein, als bei dem Wasser, und es schwindet somit alle Verschiedenheit der Resultate meiner Versuche und derjenigen der drei anderen Beobachter (siehe vorige Seite), da sämmtliche Differenzen in der Verschiedenheit der beiden Flüssigkeiten gesucht werden müssen.

In der That liegt der Punkt der größten Dichtigkeit der Normallösung tiefer, als bei Wasser, und zwar zwischen + 2°,75 und 3° C. Ich habe ihn mittelst des oben beschriebenen Apparats gefunden, womit auch die anderen Bestimmungen ausgeführt wurden.

Die Abweichung der Resultate meiner Versuche bei 5° C. wird daher zunächst dadurch bedingt, daß die größten Dichtigkeiten der Normallösung und des reinen Wassers bei verschiedenen Temperaturen liegen. Die Ausdehnung von 15 bis 25° C. und von 15 bis 5° C. für Wasser und eine Kochsalzlösung von 1,004 spec. Gewicht, welche nur 0,54141 Grm. Kochsalz in 100 CC. enthält, unterscheiden sich dagegen nur um 0,00008 und 0,00012 von den Resultaten z. B. der Versuche von Frankenheim.

Nach dieser Auseinandersetzung darf ich nunmehr folgende Tabelle, als der Wahrheit entsprechend, aufstellen, vorausgesetzt, daß Pipette und Normallösung von gleicher Temperatur sind.

Mehr- oder Mindergehalt derselben Pipette, welche bis zu der Marke mit Normallösung angefüllt ist, ausgedrückt in Tausendstel-Theilen Silber:

Temp.	Temp.
5°+0,725	15°—0
6°+0,7	16°—0,125
7°+0,65	17°—0,25
8°+0,6	18°—0,4
9°+0,55	19°—0,55
10°+0,50	20°—0,75
11°+0,425	21°—0,95
12°+0,35	22°—1,15
13°+0,25	23°—1,35
14°+0,125	24°—1,55
15°+0	25°—1,775.

Hiermit ist jedoch die Sache noch nicht abgethan, und ich füge sogleich hinzu, daß ich diese Tabelle nicht für eine Correctionstabelle bei der Silberprobe will gelten lassen. Der Gegenstand erfordert noch eine nähere Prüfung. Zunächst folgende Bemerkung.

Als wahrscheinlichen Grund für die unterhalb 15° C. soviel zu niedrigen Gay-Lussac'schen Zahlen kann man vielleicht annehmen, daß er zwar die Normallösung auf die Temperaturen von 5°, 10°, 15°, nicht aber auch zugleich seine Pipette gebracht hat, welche dreimal mit der Lösung gefüllt war. Betrug also z. B. die Temperatur seiner Pipette 15° C., so hat er seine bis unterhalb 15° abgekühlte Normallösung durch die Pipette erwärmt, und mußte aus diesem Grunde kleinere Unterschiede erhalten, als sie in Wirklichkeit bestehen.

Was mich besonders an den Gay-Lussac'schen Versuchen befremdet hat, ist der Umstand, daß man aus seinen

Zahlen, welche das Gewicht seiner Normallösung bei verschiedenen Temperaturen ausdrücken, schließen müßte, der Punkt der größten Dichtigkeit derselben liege bei +8° bis +9° C. Denn wir finden bei ihm:

Temp. C.	Gewicht der aus derselben Pipette ausgeflossenen Normallösung.	Temp. C.	Gewicht der aus derselben Pipette ausgeflossenen Normallösung.
4°	100,109	15°	100,099
5°	100,113	16°	100,090
6°	100,115	17°	100,078
7°	100,118	18°	100,065
8°	100,120	19°	100,053
9°	100,120	20°	100,039
10°	100,118	21°	100,021
11°	100,116	22°	100,001
12°	100,114	23°	99,983
13°	100,110	24°	99,964
14°	100,106	25°	99,944.

Es verdient ferner Beachtung, daß er für seine Normallösung ein Gewicht angiebt, welches dieselbe durchaus nicht besitzt; dasselbe beträgt nämlich, nach seiner Angabe, bei 15° C. etwas mehr als das des Wassers bei 4° C., und zwar auf 100 Grm. nur 99 Milligrm. mehr. Nun beträgt das spec. Gewicht der Normallösung bei 15° C. 1,004, d. h. bei dieser Temperatur wiegt die in einer Pipette bei 15° C. möglicherweise enthaltene Menge 100,4 Grm.; und Gay-Lussac giebt dafür die Zahl 100,099 Grm. Diese Differenz beträgt, in Silber ausgedrückt, 3 Milligrm.

Solche Beobachtungen sind keineswegs ohne Interesse;

denn wir können daraus entnehmen, wie weit nicht allein Gay-Lussac, sondern Jeder, der seine Anleitung befolgt hat, davon entfernt geblieben ist, die Normallösung in ein chemisches Aequivalentverhältniß mit dem Silber zu bringen. Und selbst für den Fall, daß er seine Normallösung chemisch genau bereitet hat, gestatten uns die mitgetheilten Zahlen einen Rückschluß auf die Beschaffenheit seiner Pipette, indem dieselbe in Bezug auf den Silbergehalt eine Abweichung von 3 Milligr. zuließ.

Es fragt sich also schließlich, ob die S. 134 mitgetheilte Correctionstabelle auch in der That der Wahrheit entspricht. Denn mag man auch den Unterschied in der Ausdehnung der Normallösung und der Pipette durch den Einfluß der Wärme mit einer für die Silberprobe vollkommen ausreichenden Genauigkeit kennen; mag auch ferner die Menge der bei 5° bis zu 25° C. innerhalb der Pipette befindlichen Normallösung bekannt sein: so folgt daraus noch keineswegs, daß beziehungsweise eine ebenso große Menge derselben ausfließt. Denn wer bürgt uns z. B. dafür, daß die Adhäsion der Flüssigkeit an die Wandungen des Glases und der Flüssigkeitstheilchen untereinander während des Ausfließens bei verschiedenen Temperaturen nicht auch verschieden ist? Und wenn man auch gewiß nicht annehmen kann, daß dadurch zwischen 5 und 25° C. sehr bedeutende Differenzen entstehen können, so ist die Sache doch von zu großer Wichtigkeit, um sie nicht näher zu untersuchen.

Wenn nämlich, wegen der größeren Dichtigkeit der Flüssigkeit bei niedrigeren Temperaturen als 15° C., während

des Ausfließens mehr Normallösung an dem Glase adhärirt, als bei 15 ° C. der Temperatur, wobei die Pipette mit 100 CC. Wasser bezeichnet ist, dann müßte die Correction für Temperaturen unterhalb 15° C. kleiner werden, als auf S. 134 angegeben ist. Bleibt im Gegentheil bei höheren Temperaturen als 15 ° C. während des Ausfließens weniger Flüssigkeit an der Pipette haften, so müßten die S. 134 angegebenen Correctionen ebenfalls kleiner werden, als dort, blos in Beziehung auf die Ausdehnung der Flüssigkeit und des Glases, erwähnt wurde.

Es standen hier drei Wege offen, dieses genauer zu prüfen. Man konnte nämlich bei 5, 10, 15, 20 und 25 ° C. Normallösung durch die Pipette aufsaugen und ausfließen lassen, und a) die ausgeflossene Menge wiegen; b) die Pipette trocken und mit der bei den Versuchen darin zurückbleibenden Flüssigkeit wiegen, c) bei diesen Temperaturen mit reinem Silber Silberproben anstellen. Gay-Lussac bediente sich der ersten Methode und beobachtete sehr richtig, daß nur dadurch ein sicheres Resultat zu erhalten sei, wenn man die Untersuchung in derselben Weise anstellt, wie die Normallösung stets gebraucht wird.

Die Befolgung dieser drei Methoden bot durchaus keine Schwierigkeit; allein die erste macht die zweite zum Mindesten überflüssig. Es wurde daher Sorge getragen, daß sowohl die Pipette, als ihr Inhalt die genannten fünf Temperaturen erhielten. Dies geschah auf die Weise, daß die Pipette z. B. bei einer Temperatur des Zimmers von 14° C. mit Normallösung von 5 ° C. gefüllt wurde, und man die Flüssigkeit wiederholt so lange aus der Pipette ausfließen

ließ, bis in der ausfließenden Lösung keine Temperaturerhöhung mehr verursacht wurde, während man die Normallösung selbst auf 5° C. erhielt. Hierzu reichte ein sechsmaliges wiederholtes Füllen der Pipette hin. Hierauf wurde die Pipette, die während des Versuches mit den Händen nicht berührt werden darf, gefüllt, der Inhalt in ein Glas abgelassen und das Gewicht der ausgeflossenen Lösung bestimmt. Ganz ebenso wurde verfahren für Temperaturen oberhalb der Temperatur des umgebenden Raumes, und der Inhalt der Pipette immer erst dann gewogen, wenn nach wiederholtem Ausströmenlassen die zuerst ausfließenden Antheile das Thermometer nicht mehr erniedrigten.

In zwei Reihen von Versuchen erhielt ich folgende Resultate *):

Temp. der Pipette und Normallösung.	Mehr od. weniger betragende Mengen, in Tausendsteln, welche aus der Pipette ausgeflossen waren. I.	II.	Mengen in Tausendsteln nach d. Untersch. in d. Ausdehnung d. Normallösung u. des Glases (Tab. S. 134).	Correction nach Gay-Lussac.
5°	+0,55	0,57	+0,725	+0,1
10°	+0,40	0,44	+0,50	+0,2
15°	0	0	0	0
20°	−0,70	0,72	−0,75	−0,6
25°	−1,74	1,75	−1,775	−1,6.

Wir sehen also, daß in der That die Adhäsion der Flüssigkeit an das Glas, sowie der Flüssigkeitstheilchen unter

*) In dem Abschnitte v. d. Methode werde ich die Vorsichtsmaaßregeln näher angeben, die erforderlich sind, um mittelst der Pipette genaue Resultate zu erreichen.

einander einen wahrnehmbaren Einfluß ausübt, und daß man daher die S. 134 mitgetheilte Tabelle nicht gebrauchen darf. Die Differenzen sind kleiner; oberhalb 15° C. fand ich dieselben unbedeutender, als Gay-Lussac; allein unterhalb 15° C. üben sie einen Einfluß aus.

Um nun der technischen Anwendung einigermaaßen Rechnung zu tragen, kann folgende Tabelle gelten. Ich gebe dieselbe jedoch mit großer Vorsicht und Zurückhaltung, weil ich bezweifle, ob jede Sorte von Glas dieselbe Adhäsion auf dieselbe Flüssigkeit, bei einer und derselben Temperatur, ausübt, selbst wenn die Pipette, wie dies unumgänglich nöthig ist, sowie auch die Normallösung, absolut rein ist, damit stets eine gleiche Menge an dem Glase adhärire.

Correctionstabelle in Tausendsteln.

Temp. C.		Temp. C.	
5°	+0,55	15°	0
6°	+0,5	16°	—0,125
7°	+0,5	17°	—0,25
8°	+0,45	18°	—0,4
9°	+0,45	19°	—0,55
10°	+0,4	20°	—0,7
11°	+0,4	21°	—0,9
12°	+0,3	22°	—1,1
13°	+0,25	23°	—1,3
14°	+0,125	24°	—1,525
15°	0.	25°	—1,75.

Wie man sieht, liegt der Unterschied besonders unterhalb 15° C., jedoch auch oberhalb dieser Temperatur.

Mittelst dieser Tabelle ist es nun möglich, in Betreff der Temperatur der Normallösung, insofern dieselbe chemisch rein ist, und das Glas im Innern keine Spur von Unreinlichkeit enthält, innerhalb der Grenzen von $\frac{1}{10.000}$ genau zu arbeiten. — Bei einer unreinen Pipette, d. h. hier eine solche, deren innere Fläche nicht überall eine gleiche Adhäsion gegen die Flüssigkeit zeigt, sowie bei Anwendung einer aus gewöhnlichem Kochsalze und Wasser bereiteten Normallösung kann man füglich von jeder Correction absehen, aber auch keine größere Genauigkeit als bis zu $\frac{1}{2000}$ erwarten.

Zum Schlusse habe ich, um den praktischen Zweck dieser Darlegung recht deutlich zu zeigen, eine sorgfältige Silberprobe bei den fünf besprochenen Temperaturen ausgeführt, und zwar mit einer und derselben Normallösung, welche, sowie auch die Pipette, auf jene Temperaturen gebracht wurde, während die Temperatur der Luft 14 ° C. betrug.

Zu dem Ende wog ich fünfmal 1 Grm. Silber, und setzte, nachdem sich dasselbe in Salpetersäure gelöst hatte, zu jeder Probe 100 CC. Normallösung, welche vorher abgekühlt oder erwärmt wurde auf 5, 10, 15. 20 und 25 °, und alsdann mit derselben Pipette, wie S. 139 erwähnt ist, gemessen wurde. Die Versuche wurden sodann mit Zehntellösung bei der Lufttemperatur von 14 ° C. beendigt, welche Temperatur daher alle fünf Flaschen annahmen. Nachdem die Proben sämmtlich auf den neutralen Punkt (S. 39) gebracht waren, ergaben sich folgende Resultate:

Temp. C.	Gefunden an Silber.	Differenz durch d. Temp.; Diff. d. Normallösung.	Die Correctionstabelle (S. 139) ergiebt.
5°	1000,4	+0,4	+0,55
10°	1000,4	+0,4	+0,4
15°	1000	0	0
20°	999,15	—0,85	—0,7
25°	998,25	—1,75	—1,75.

Diese Resultate hätten für die Temperaturen von 20 und 25° C., bei Wiederholung der Versuche, sehr leicht eine genauere Uebereinstimmung mit der aufgestellten Correctionstabelle zeigen können; allein ausgesuchte Resultate haben keinen besondern Werth. Aus dem Mitgetheilten überzeugt man sich übrigens hinlänglich von dem Werthe der vorhin aufgestellten Correctionstabelle.

Ich hoffe, daß Niemand der Ansicht sein wird, ich habe mich bei diesem Punkte zu lange aufgehalten. Resultate eines Naturforschers, wie Gay-Lussac, darf man nicht mit einem Federstriche verwerfen, wenn man dieselben nicht für richtig hält. — Die Hochachtung vor Personen muß sich in dem Werthe aussprechen, welchen man ihren Resultaten beilegt; und findet man Etwas anders, so prüfe und zeige man dies ausführlich.

Neuntes Kapitel.

Wichtigkeit einer Controle.

Als Controle bei dem Probiren des Silbers dient 1 Grm. chemisch reines Silber oder ein bis zwei Milligramm mehr, welche auf dieselbe Weise behandelt werden wie das zu untersuchende Silber und zwar zu derselben Zeit und unter denselben Einflüssen.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß selbst dann noch eine Controle erforderlich ist, wenn man über den durch 100 CC. der Normalkochsalzlösung und die noch fehlenden CC. der Zehntellösung ausgedrückten Silbergehalt glaubt sicher zu sein. Auch bei der größten Sorgfalt kann doch möglicherweise, ohne Wissen und Willen, irgend eine Veränderung eingetreten sein. Durch die Controle entdeckt man dieselbe. Ja noch viel mehr; die Controle sagt uns, wie Alles grade in demselben Augenblicke steht, und giebt somit einen Maaßstab ab, womit man unter den grade obwaltenden Umständen Alles messen kann, was eben verlangt wird, nämlich den Silbergehalt der zu untersuchenden Substanzen.

Bedenken wir indeß weiter, daß wir der Normalkochsalzlösung durchaus nicht den Charakter der Unveränderlichkeit beilegen können, so wird die Bedeutung einer Controle noch erhöht, sodaß man, wenigstens wo es sich um Genauigkeit handelt, behaupten darf, daß auf die Controle, als Grundstütze, Alles ankommt.

Wenn man nun das chemisch reine Silber unter densel-

den Umständen behandelt, wie die zu untersuchende Legirung, so verwende man ganz besondere Sorgfalt auf den ganzen Verlauf der Operation, und beobachte genau die Grenzen aller Erscheinungen, welche man hervorruft.

In Betreff der Wichtigkeit einer solchen Probe kann ich keineswegs die Meinung theilen, daß eine einzige bei der Silberprobe hinreichend sei, ebenso wenig, wie man sich bei der Rechtspflege mit einer einzigen Controle begnügt. Die von uns Menschen bei Untersuchungen zu Tage geförderten Resultate schließen häufig so viele Unwahrheiten in sich, daß wir allen Grund haben, uns mit einer einzigen Controle nicht zu begnügen. Meiner Ansicht nach sind zwei Controlversuche bei einer jeden Silberprobe unbedingt nöthig, um hinlängliche Sicherheit über deren Richtigkeit zu haben.

Ist man vielfach mit der Ausführung von Silberproben überladen, so kann man bei der Fällung mit Kochsalz bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages, was bei dem Aufsuchen des neutralen Punktes immer vorkommt, die Controlversuche bei jeder Probe näher untersuchen, und sich also selbst eine Correctionstabelle für Einflüsse der Temperaturen verschaffen, die wiederum an Genauigkeit Nichts zu wünschen übrig lassen. Zu gleicher Zeit hat man damit stets eine fortlaufende Controle über die Reinheit des Feinsilbers.

Hat man z. B. alle Proben von Feinsilber sowie von Legirungen durch Kochsalz bis zur äußersten Grenze gebracht, so titrirt man die Controllösung wieder mit Zehntelsilberlösung zurück bis an die Grenze eines sichtbaren

Niederschlages. Auf diese Weise erfährt man zugleich, wie viel reines Silber man verbraucht, worüber man nach der ersten Methode keinen Aufschluß erhält.

Wenn Leute, die in der Lage sind, viele Silberproben ausführen zu müssen, das hier Mitgetheilte aufgreifen und weiter verfolgen würden, so könnten dadurch sicherlich noch manche bis jetzt unbekannte Erscheinungen zu Tage gefördert werden. — Jedenfalls hat man auf diese Weise eine fortwährende Controle der Normallösung und des Feinsilbers, und erfährt, wieviel Normallösung die Pipette bei verschiedenen Temperaturen zurückzuhalten im Stande ist. Und die damit verbundene Mühe ist gering.

Gay=Lussac (l. c. p. 31) versteht unter der Controle etwas Anderes. Bei ihm bedeutet Controle jenes 1 Grm. Feinsilber, welches zur Bestimmung der Stärke der Normallösung dient. In dem Sinne, welchen wir damit verbinden, ist dasselbe eine Controle für den Silbergehalt der gleichzeitig untersuchten Silberlegirungen.

Unerklärlich bleibt es, wie Gay=Lussac ohne jede Controle zu arbeiten empfehlen konnte, allein gestützt auf die ein für allemal festgestellte Zusammensetzung der Normallösung und seine Correctionstabelle. Ohne Controle ist die Probirmethode Nichts weniger als zuverlässig. Ich vermuthe, daß ihn die Schwierigkeit, chemisch reines Silber zu erhalten, dazu veranlaßt hat. Er giebt an, nach seiner Methode das Silber nur in einer Reinheit von 999 bis 1000 (l. c. p. 48) zu erhalten. Dies ist also eine Unsicherheit von $^1/_{1000}$.

Endlich ist es auch nicht genug, wenn man viele

Silberproben an demselben Tage auszuführen hat, nur zu Anfang einen oder einige Controlversuche anzustellen und diese dann für den ganzen Tag gelten zu lassen; es sind vielmehr bei Temperaturveränderungen der Normallösung sowie der Probeflaschen jedesmal neue Controlen nöthig. Wer da meint, daß eine oder zwei Controlen für einen ganzen Tag ausreichend seien, kann sie ebenso gut auch für eine ganze Woche gelten lassen, oder hat überhaupt gar keine nöthig; besonders im Winter, wenn die Temperatur des Zimmers bald höher, bald niedriger ist.

Zehntes Kapitel.

Fremde Metalle in Silberlegirungen.

Nach Gay-Lussac (Ann. de chim. et de phys. T. 58, p. 223) ist Quecksilber das einzige Metall, welches bei der Silberprobe auf nassem Wege einen störenden Einfluß äußert. Eisen, Zink, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt und Wismuth wirken nach seiner Erfahrung nicht nachtheilig. Ebenso wenig hatte er von dem Quecksilber einen nachtheiligen Einfluß erwartet, weil es eine sehr leicht lösliche Chlorverbindung bildet.

Wenn dies wahr ist, dann müßten vor allen Dingen die Nitrate aller übrigen Metalle außer dem Quecksilber kein großes Lösungsvermögen für Chlorsilber besitzen. Wirken sie aber dennoch lösend auf das Chlorsilber, so stören sie das Resultat ebenso gut, als dies bei salpetersaurem Natron

im Kleinen der Fall ist. Wenn der Ausspruch Gay-Lussac's wahr ist, so müßten ferner von diesen sämmtlichen Metallen keine Chlorverbindungen bei der Silberprobe gebildet werden können. Das Wismuth, unter anderen, liefert jedoch durchaus keine Bestätigung dieser Ansicht.

Der Metalle, welche in Legirungen mit Silber vorkommen können, sind sehr viele.

Mit Zink läßt sich Silber legiren; so geben z. B. 2 Thle. Zink und 1 Thl. Silber eine weiße, feinkörnige Legirung. Eine Legirung von 4 Thln. Silber und 1 Thl. Zink bildet das Doppler'sche Spiegelmetall (Dingler, Polyt. Journ. Bd. 94, S. 245).

Eisen. Nach Coulomb ist das Silber im Stande, nur $\frac{1}{150}$ Eisen aufzunehmen. Rinman ist es jedoch gelungen, 5 Thle. Silber mit 1 Thl. Eisen zusammenzuschmelzen; die so erhaltene Legirung ist viel härter als Silber, ohne jedoch von dessen Geschmeidigkeit etwas verloren zu haben.

Nickel bildet mit Silber eine geschmeidige Legirung.

Mit Kobalt läßt es sich nur schwierig verbinden.

Zinn bildet mit Silber harte und spröde Legirungen; kleine Mengen Zinn wirken selbst nachtheilig. 1 Thl. Zinn kann mit 4 Thln. Silber eine harte, und gleiche Theile beider eine so harte Legirung bilden, daß sie sich nur schwierig feilen läßt.

Blei verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Silber; kleine Mengen Blei finden sich in dem durch Cupellation gereinigten Silber.

Wismuth bildet mit Silber eine spröde, gefärbte Legirung.

Mit **Kupfer** läßt sich das Silber in jedem Verhältnisse legiren.

Von den genannten Metallen, sowie auch von noch anderen, wie z. B. Arsenik, Antimon, Cadmium, Gold, Platin, Palladium u. s. w. können sich Spuren in dem auf nassem Wege zu untersuchenden Silber vorfinden.

Diese Metalle glaubte ich soviel wie möglich in ihren Verbindungen mit Silber auf nassem Wege untersuchen zu müssen, da mir dies zu meiner Aufgabe zu gehören schien. Ich habe mich hierbei an die folgenden drei Regeln gehalten: 1) Die Methode auf nassem Wege darf in keinem Falle umgangen werden; 2) die einfachste Methode zur Beseitigung des störenden Einflusses anderer Metalle ist allein empfehlenswerth; 3) die Genauigkeit darf jedoch unter keiner Bedingung leiden*).

Ich habe außer der Methode, die Mengen des mit anderen Metallen legirten Silbers zu bestimmen, auch gleichzeitig in der Kürze eine allgemeine Anleitung zur Abscheidung der fremden Metalle hier aufgenommen. Wie man diese Metalle findet und ihrer Menge nach bestimmt, bedurfte hier keiner besondern Erwähnung. Ich verweise in diesem Betreff auf die „**Analytische Chemie von H. Rose**", worin man über Alles Aufschluß finden wird, was

*) Die äußerste Genauigkeit, welche man nach dieser Methode ohne Schwierigkeit erzielen kann, wird unmöglich, sobald man filtriren und abdampfen muß.

außerdem noch zum Probiren des Silbers zu wissen nöthig ist.

Liquation*).

Die Metalle verbinden sich zwar nach chemischen Verhältnissen unter einander, allein diese Verbindungen können in einem Ueberschusse eines der anwesenden Metalle vertheilt sein. Diese Vertheilung ist aber unregelmäßig. Besonders hat Levol in Ann. de chim. et de phys. 3^{me} série, T. 31, p. 193 u. T. 39, p. 163 die wichtige Erscheinung, daß sich so schwierig eine gleichmäßige Legirung von Silber und Kupfer erhalten läßt, ausführlich untersucht.

Diese sogenannte Liquation findet sich nicht blos in Legirungen mit niedrigem Silbergehalte; sie läßt sich sogar noch sehr gut in fast reinem Silber, z. B. in dem von $^{997}/_{1000}$ nachweisen, wie aus folgenden, nach der zweiten Methode (S. 94) ausgeführten Silberproben hervorgeht.

Aus zwei Barren Silber wurden aus jeder drei Stückchen aus der Oberfläche und ebenso viele aus der Unterfläche herausgeschnitten, und der Untersuchung unterworfen. Diese Proben beziehen sich auf einen Fall, wo der Feingehalt verschieden gefunden war. Es ergab sich ein Feingehalt auf 1000 Thle.:

*) Anmerkung des Uebersetzers: Die meisten aus Kupfer und Silber bestehenden Legirungen zeigen in ihrer Zusammensetzung eine ungleichartige Beschaffenheit, je nachdem man Theile von der oberen Fläche, aus dem Centrum oder von der unteren Fläche untersucht. Diese Ungleichartigkeit bezeichnet Mulder mit dem Ausdrucke: Liquation (Liquatie).

A. Oben	1) 996,98	996,89	B. Oben	1) 996,51	996,64
	2) 996,76			2) 996,66	
	3) 996,92			3) 996,76	
Unten	1) 996,76	996,65	Unten	1) 996,27	996,43
	2) 996,68			2) 996,51	
	3) 996,51			3) 996,51	
Im Mittel	996,77		Im Mittel	996,54.	

Der Unterschied zwischen den drei Stückchen aus der oberen Fläche von A und B, sowie zwischen den drei aus der unteren Fläche von A und B ist unbedeutend, so daß hier möglicherweise die Liquation und Abweichungen in den Proben selbst zusammengewirkt haben könnten. Allein das im Mittel aus den drei Proben von A und B oben und unten sich ergebende Resultat zeigt doch deutlich, daß oben mehr Silber, unten mehr Kupfer enthalten ist.

Es kann natürlich nicht in meiner Absicht liegen, die Geschichte der Liquation hier weitläufig zu behandeln, da ich zu den von Levol in dieser Richtung mitgetheilten Thatsachen nichts Neues mehr hinzufügen kann. Ich will vielmehr nur auf die Nothwendigkeit aufmerksam machen, von allen aus Silber und Kupfer bestehenden Legirungen entweder von demselben Stücke mehrere Proben zu machen, oder von verschiedenen Theilen desselben Stückes gleiche Mengen zusammen in Untersuchung zu nehmen, damit man auf diese Weise die mittlere Zusammensetzung der Legirung erfährt. Es ist dies um so nöthiger, als die oben mitgetheilten Resultate von zwei Barren von $^{997}/_{1000}$ eine sehr wahrnehmbare Liquation erkennen lassen, und Pelouze (Traité 2^{me} édit. T. 3, p. 328) sagt: »elles (ces différences)

deviennent très rares et presque insensibles dans les lingots provenants des ateliers d'affinage«.

Eine Legirung von Levol zeigt, selbst bei einer großen Menge Silber, $^{718,93}/_{1000}$, keine Liquation; es ist dies eine chemische Verbindung von Silber und Kupfer, nach der Formel $Ag_3\ Cu_4$.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts kannte man diese Erscheinung mit ziemlicher Sicherheit, allein erst 1823 wurde dieselbe unter D'Arcet's Leitung einer genauen Untersuchung unterworfen. Man führte die Untersuchung durch Cupellation aus und beging also alle dieser Methode anhaftenden Fehler. Das Ergebniß derselben war, daß gegossene Stücke einer aus Kupfer und Silber bestehenden Legirung im Innern und auf der außwendigen Fläche eine verschiedene Zusammensetzung haben, und zwar stellte sich heraus, daß bei hohem Silbergehalte das Innere reicher, bei niedrigem Silbergehalte dagegen ärmer an Silber ist. Bei den nach Außen gelegenen Theilen findet das Umgekehrte statt.

Je kleiner die Stücke sind, desto weniger tritt dieser Unterschied hervor. Will man daher die richtige Zusammensetzung einer Legirung genau kennen lernen, so ist es am besten, während des Schmelzens ein Theilchen der Legirung aus dem Tiegel zu nehmen und dieses zur Probe zu verwenden.

Levol hat eine Menge von Kupfer- und Silberlegirungen von sehr verschiedener Zusammensetzung auf nassem Wege probirt. Sie waren alle in geschlossenen eisernen Formen gegossen, weshalb eine zu starke Abkühlung an der Oberfläche nicht stattfinden konnte, wodurch die Trennung

würde befördert worden sein. Die Formen waren hohle Kugeln oder Würfel mit aufgesetztem Kegel, dessen Spitze nach unten gerichtet war, und welcher den letzten Antheil der eingegossenen Masse, sowie den beim Abkühlen in die Höhe steigenden Antheil enthielt. Indem Levol diese Massen in verticaler Richtung durchsägte, war es ihm möglich, von allen Theilen der Figur Proben zu untersuchen, sowohl aus der Mitte, als von der Peripherie und aus dem Kegelstück.

Die Würfel und Kugeln, das Kegelstück abgerechnet, wogen 600 — 700 Grm. Die Würfel hatten eine Höhe von 42^{mm}, der Kegel eine Länge von 50^{mm} und einen Durchmesser unten von 8^{mm}, oben von 17^{mm}. — Die Kugeln hatten einen Durchmesser von 50^{mm} und das zugehörige Kegelstück eine Länge von 50^{mm} und einen Durchmesser oben von 21^{mm} und unten von 12^{mm}.

Er hat meistens Legirungen von Kupfer und Silber untersucht, welche nach Aequivalentgewichten zusammengesetzt waren; doch befinden sich darunter auch einige von $^{900}/_{1000}$ und $^{950}/_{1000}$, weil erstere die Zusammensetzung der französischen Münze und die andere die der gebräuchlichen Silbergeräthe ausdrückt.

Von einer jeden Legirung hat er eine Tiegelprobe ausgeführt, d. h. ein Theilchen untersucht, welches aus der geschmolzenen und tüchtig umgerührten Masse herausgenommen war und daher die mittlere Zusammensetzung ausdrücken mußte.

Ich lasse hier eine gedrängte Uebersicht seiner Resultate folgen.

	Berechnet.	Tiegelprobe.	Mittelpunkt.	Oben.	Unten.	Außwend.	Inwend. außerhalb d. Centr. u. damit gleich.	Inwend. außerhalb d. Centr. höher.	Inwend. außerhalb d. Centr. tiefer.
Ag Cu Würfel (Silber) . . .	773,3	773,15	783,18	771,05	772,10				
Ag Cu Kugel	773,3	774,175	785,95			772,90	775,60		
Ag Cu_2 Kugel	630,35	631,925	619,00			633,30	631,40		
$Ag_2 Cu_3$ Kugel	694,50	693,70	693,71			693,34	693,75		
Dieselbe umgeschmolzen. . . .			693,80			694,45		690,35	696,90
$Ag_3 Cu_5$ Kugel	671,73	672,9	671,90			673,90		671,90	673,25
$Ag_3 Cu_4$ Kugel	718,93	718,32	718,13			718,06		718,13	718,13
Dieselbe umgeschmolzen . . .		720,925	721,60			721,30		721,60	721,30
Ag_2 Cu Kugel	872	873	881,78			872,60		875,00	875,30
950 Silber, 50 Kupfer, Würfel		947	950,00	946,5	947,4				
Dieselbe umgeschmolzen, Kugel		948,39	950			947,9			
900 Silber, 100 Kupfer, Kugel		901,34	907,31			898,87	901,34		
Dieselbe umgeschmolzen, Würfel		903,13	909,50	900,44	900,44			902,46	903,81.

Ich muß hier noch hinzufügen, daß auch Levol einen Silberbarren untersucht hat, aus welchem 40-Frankenstücke geschnitten waren, und dessen Länge vor dem Plätten 50^{ctm}, nach dem Plätten 1^{m},70 betrug. Er hat sämmtliche 40 Stück untersucht. Der Feingehalt hätte 900 sein müssen. Das 1ste Stück von oben an ergab = 900,44; das 10te = 898,87; das 20ste = 898,65; das 30ste = 898,43; das 40ste = 897,30. Die 40 Analysen ergaben demnach im Mittel 898,9. Zwischen dem oberen und unteren Ende besteht daher eine Differenz von 3,14 Tausendsteln.

Aus den mitgetheilten Resultaten geht hervor:

1) Daß die Legirung $Ag_3 Cu_4$, deren Feingehalt $^{718,93}/_{1000}$ ist, die unter dem Namen Liquation bekannte Erscheinung gar nicht oder nur in unmerklichem Grade zeigt. Sie scheint demnach die beständigste chemische Verbindung zu sein.

2) Daß bei allen andern Legirungen aus Kupfer und Silber verschiedene Theile einen andern Gehalt besitzen. Sie müssen daher als Gemenge der genannten Legirung, entweder mit Silber, bei höherem Feingehalte, oder mit Kupfer, bei niedrigerem Feingehalte, betrachtet werden.

a. Bei Kugeln und Würfeln der Legirungen aus gleichen Theilen Kupfer und Silber, $Ag Cu$, und 2 Thln. Silber auf 1 Thl. Kupfer, $Ag_2 Cu$, hat das Centrum den höchsten, bei der Legirung von 1 Aeq. Silber und 2 Aeq. Kupfer, $Ag Cu_2$, dagegen den niedrigsten Feingehalt. Sie geben alle drei eine sehr ungleichmäßige Legirung. Die äußeren Theile enthalten bei der Legirung $Ag Cu$ am wenigsten, bei $Ag Cu_2$ am meisten Silber.

b. Bei $AgCu$ und $AgCu_2$ sind die oberen Theile ärmer, die untersten reicher an Silber.

c. Ag_2Cu_3 ist eine ziemlich gleichartige Legirung; die Legirung Ag_3Cu_4 ist indessen noch viel gleichartiger in ihrer Zusammensetzung.

d. Bei der Legirung von $^{900}/_{1000}$ und $^{950}/_{1000}$ ist der Feingehalt des Centrums am höchsten.

Dasselbe Resultat, welches Levol mit den genannten Barren erhielt, daß nämlich das obere Ende einen höheren Feingehalt besitzt, fand er auch in vielen Fällen bei Untersuchung des oben an die Kugeln oder Würfel angegossenen Kopfstückes. So ergab z. B. dieses Stück bei der Legirung von $^{900}/_{1000}$, deren Tiegelprobe 901,34 ergeben hatte, an der Kugel oben 902,01, während er für das Kopfstück des Würfels oben 901,56 fand. Dasselbe Kegelstück hatte in $^1/_3$ der Höhe von oben 904,26, während die Tiegelprobe 903,13 ergeben hatte.

Die gleichartige Zusammensetzung der Legirung Ag_3Cu_4 fand Levol außerdem noch an den Barren derselben, sowie in vielen andern Fällen bestätigt.

In seiner zweiten Abhandlung (l. c.) behandelt Levol die Legirungen von Silber mit Gold, sowie noch andere Legirungen. Die Legirung aus 2 Aeq. Gold mit 1 Aeq. Silber, Au_2Ag, ist durchaus homogen; ebenso auch die Legirungen aus gleichen Aequivalenten beider, $AuAg$, und 1 Aeq. Gold und 2 Aeq. Silber, $AuAg_2$, von denen die erste einen Gehalt von 645, die zweite von 480 und die dritte von 312,5 besitzt. Eine gleichfalls homogene Legirung ist die aus 1 Aeq. Gold und 10 Aeq. Silber bestehende, $AuAg_{10}$, mit einem Goldgehalte von $^{83,4}/_{1000}$.

Die andern von Levol besprochenen Legirungen übergehe ich mit Stillschweigen, da sie aus Gold und Kupfer und aus Silber und Blei bestehen.

An der holländischen Hauptmünze, welche in 1000 Thln. 945±1,5 Silber enthält, beobachtet man die Erscheinung der Liquation in hohem Grade. Wie sich die Zusammensetzung an verschiedenen Punkten der Zaine herausstellt, läßt sich mehr oder weniger aus den Versuchen von Levol ersehen. Ich muß mich hier auf die Angabe des Unterschiedes in den geprägten Münzen beschränken.

Die Zaine zeigen an den Kanten einen geringeren, in der Mitte einen höheren Feingehalt. Bei den runden Stücken, wie sie im Verkehre vorkommen, sind keine Merkmale sichtbar, an denen man im Stande wäre, zu erkennen, welche Theile dem Rande der Zaine angehörten. Schneidet man jedoch aus der Peripherie z. B eines 2½-Guldenstückes 8 regelmäßige Theile heraus, so kann man durch das Probiren derselben sehr leicht bestimmen, aus welcher Gegend des Zaines das Stück herrührt. An irgend einer Stelle läuft die ehemalige Axe desselben quer durch das Stück. An dieser Axe findet sich der höchste, und an der Peripherie des Stückes, rechtwinkelig darüber, der niedrigste Feingehalt. Zwischen beiden liegt der mittlere Gehalt.

Man kann auf diese Weise in demselben 2½-Guldenstücke mit Leichtigkeit einen Unterschied von 1,5 bis 1,7 Tausendstel Silber finden. Wenn also das Theilchen mit dem niedrigsten Feingehalte z. B. 944 ergiebt, so findet man an demselben Münzstücke andere Theilchen, deren Feingehalt 945,7 beträgt. Genau genommen finden sich in dem

ganzen Geldstücke keine zwei Theilchen, welche ganz denselben Silbergehalt besitzen.

Wenn wir nun für ganze Stücke, welche aus verschiedenen Stellen desselben Zaines geschlagen sind, dasselbe Verhalten anzunehmen berechtigt sind, welches Levol (S. 153) in Betreff der Fünffrankenstücke fand, wo er eine Differenz von 3,14 Tausendsteln beobachtete, so können wir ganz sicher zwischen verschiedenen Theilen verschiedener, aus demselben Zaine genommener Stücke einen Unterschied von 4,5 — 5 Tausendsteln annehmen.

Wahrscheinlich ist jedoch die Liquation bei 945 geringer als bei 900 Tausendsteln.

Das Einzige, was ich in dieser Hinsicht mitzutheilen im Stande bin, ist, daß ich in einem und demselben 2½-Guldenstücke folgende Differenzen fand:

	Höchste und niedrigste Diff. in dem Gehalte an zwei entgegengesetzten Seiten a und b d. Münze; die niedrigste = 0 gesetzt.		Centrum.
	a.	b.	
I.	0	0,49 Tausendstel.	1,72 Tausendstel.
II.	0	0,62 „	1,62 „

In I beträgt die Differenz zwischen der Mitte und dem einen Randstücke 1,7 Tausendstel, in II 1,6; allein zwischen den beiden gegenüberliegenden Randstücken finden wir sogar noch eine Differenz von 0,5 — 0,6 Tausendsteln.

In Betreff der Liquation hat man in der holländischen Münze nicht die beste Legirung gewählt. Indessen ist auch die Liquation nicht die einzige Richtschnur, nach welcher Gewicht und Gehalt von Münzen festgestellt werden müssen.

Silber und Kupfer.

Bei dem Probiren des Silbers handelt es sich meistens um Bestimmung der Menge des in der gegebenen Legirung mit dem Kupfer verbundenen Silbers. Das Kupfer wird aus dem Verluste bestimmt, oder selbst gar nicht einmal erwähnt. Man will eben nur die Menge des Silbers kennen lernen.

Besteht die Legirung blos aus Silber und Kupfer, so bedarf es kaum einer weitern Bemerkung, als daß man den Silbergehalt zuerst annähernd bestimmt (worüber später in dem Abschnitte „Methode") und hierauf soviel von der Legirung abwiegt, daß man in der Probe 1 Grm. Feinsilber oder auch etwas mehr hat. Enthält die Legirung z. B. 500 Thle. Kupfer und 500 Thle. Silber, so wiege man ab $500 : 1000 = 1000 : x$; $x = 2000$ Milligr.

Bei einem so großen Kupfergehalte lassen sich die letzten Spuren des Chlorsilberniederschlages wegen der blauen Farbe der Flüssigkeit nur schwierig erkennen (S. 102). Ein geringer Kupfergehalt der Lösung ist in dieser Hinsicht mehr vortheilhaft als nachtheilig.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, daß bei einem beträchtlichen Kupfergehalte die Menge der zur Auflösung der Legirung erforderlichen Salpetersäure bisweilen etwas vermehrt werden muß. Ein geringer Ueberschuß schadet nicht (S. 102).

Fragen wir nun, ob man mit dieser Methode, das Silber auf nassem Wege zu probiren, auch sehr geringe Mengen von Kupfer und Silber auffinden kann? Kann man

dieselbe auch z. B. bei Untersuchung einer Kupfersorte anwenden, welche 10—15 Tausendstel Silber enthält? Allerdings; man wiege nur außer 1 Grm. des zu untersuchenden Kupfers fast noch 1 Grm. reines Silber ab, löse beides zusammen in Salpetersäure auf und verfahre dann bei der Analyse wie gewöhnlich. Angenommen, man hätte durch eine Annäherungsprobe $^{15}/_{1000}$ Silber in dem Kupfer gefunden, und daher 986 Milligr. reines Silber und 1 Grm. des zu untersuchenden Metalles genommen, und dazu 1003,7 CC. Kochsalzlösung nöthig gehabt (1000 Kochsalz = 1000 Silber); so würde der Gesammtgehalt des Silbers ebenso Viel betragen. Das zu untersuchende Kupfer würde demnach an Silber 1003,7—986=17,7 in 1000 Thln. enthalten.

Wie bereits erwähnt und durch den Versuch S. 102 erwiesen wurde, wirkt die Gegenwart des Kupfers in keiner Weise nachtheilig bei der Silberbestimmung, außer daß bei sehr hohem Kupfergehalte die größte Genauigkeit der Beobachtung durch die dunkele Farbe der Lösung etwas beeinträchtigt wird. Die Spur Chlorsilber, welche durch das salpetersaure Kupferoxyd vielleicht aufgelöst worden sein könnte, übt keinen wahrnehmbaren Einfluß auf das Resultat. — Handelt es sich also blos darum, die Menge des Silbers kennen zu lernen, so ist die gewöhnliche Probe, wie sie auch bei dem Feinsilber in Anwendung kommt, vollkommen ausreichend. In den Fällen jedoch, wo man nicht sicher weiß, ob die Legirung neben dem Kupfer noch ein anderes Metall enthält oder nicht, ist eine genauere Untersuchung erforderlich.

Die erste Bedingung ist hier, sowie überhaupt immer, daß man vor dem Zusatze des Kochsalzes auf die Auflösung der Legirung in Salpetersäure alle Sorgfalt verwendet. Ist ein Theil derselben ungelöst geblieben, so besteht der andere Theil der Legirung sicherlich nicht blos aus Kupfer.

Eine zweite Bemerkung bezieht sich auf die Beschaffenheit des flüssigen Inhaltes der Probeflasche nach beendigter Analyse. Die Untersuchung und Bestimmung des Kupfers in dieser Flüssigkeit wird nach beendigter Silberprobe vorgenommen. Man gieße die klare Flüssigkeit durch ein Filter, decantire das Chlorsilber wiederholt mit Wasser und filtrire die Flüssigkeit jedesmal ab. Dieses Filtrat darf bei einer nach der 1. oder 2. Methode richtig beendigten Probe kein Silber enthalten (S. 95). Hierauf dampfe man die Flüssigkeit ein und bringe das Ganze in ein Meßgefäß von etwa 50 CC. Inhalt, verwende einen Theil zur qualitativen Prüfung und den größeren behalte man zurück, um nöthigenfalls die Menge des Kupfers darin zu bestimmen.

Silber, Kupfer und Gold.

Enthält das Silber etwas Gold oder außerdem noch Kupfer, dann hat man bei der Probe auf folgende Weise zu verfahren. Ist die Menge des vorhandenen Goldes nur gering, so löst Salpetersäure die ganze Masse, ohne Zurücklassung des Goldes, auf. Beträgt jedoch die Menge des Goldes mehr als $1/6$ der Legirung, so findet eine vollständige Auflösung entweder nur träge, oder gar nicht statt, je nach der größeren oder geringeren Menge des Goldes. Man schmelzt alsdann zuvor so viel Silber ein, daß

die Menge des in der Legirung enthaltenen Goldes jedenfalls weniger als $1/6$ beträgt. — Das Einschmelzen des Silbers geschieht in einem Schmelztiegel, auf dessen Boden man, nach Gay-Lussac (l. c. p. 52), ein Blatt Papier gelegt hat; die Legirung und das Silber werden mit Borax bedeckt.

Die so zusammengeschmolzene Legirung wird in kochender Salpetersäure gelöst, und die Lösung, wie gewöhnlich, mit Kochsalz niedergeschlagen. Von der Gesammtmenge der verbrauchten Kochsalzlösung zieht man die dem eingeschmolzenen Silber entsprechende Quantität ab, worauf der Rest die in der Legirung enthaltene Menge des Silbers ausdrückt.

Wenn di e Probe so weit beendigt ist, wäscht man das Chlorsilber, welches das Gold beigemengt enthält, tüchtig aus, um die Lösungen des salpetersauren Kupferoxydes und salpetersauren Natrons vollständig zu entfernen (siehe S. 157, Silber und Kupfer), löst dasselbe in Ammoniak und wiegt das zurückbleibende metallische Gold.

Hat das Chlorsilber durch das Licht bereits eine Veränderung erlitten, was leicht geschieht, so ist dem zurückbleibenden Golde etwas Silber beigemengt (S. 21). In diesem Falle muß man das Silber, nach der Behandlung mit Ammoniak, mittelst Salpetersäure ausziehen, bevor man das Gold wiegt.

Das Kupfer kann man, wenn es verlangt wird, aus dem Filtrate nebst Waschwasser von dem Chlorsilberniederschlage mittelst Traubenzucker nach der am a. O. mitgetheilten Methode bestimmen (Verslagen en mededeelingen der Kon. Acad. van Wetenschappen, deel 5).

In holländischen $2\frac{1}{2}$-Guldenstücken beobachtete ich bisweilen eine sehr beträchtliche Menge Gold; so fand ich noch unlängst in 100 Grm. neuen $2\frac{1}{2}$-Guldenstücken 0,053 Grm. Gold; also in 4 Stücken $\frac{1}{2}$ Tausendstel. — Auch die holländischen Guldenstücke enthalten Gold.

Silber und Zinn.

Erwärmt man zinnhaltiges Silber in Salpetersäure, so löst sich das Silber auf, während das Zinn als Zinnsäure ungelöst zurückbleibt. Da dieselbe durch Kochsalz während der Probe nicht angegriffen wird, so läßt sich unsere Probirmethode auch in diesem Falle anwenden, und würde insofern ein gutes Resultat liefern. Sobald aber das Zinn mehr als in Spuren vorhanden ist, verschwindet die helle Beschaffenheit der Lösung, indem die Flocken des Chlorsilbers nicht im Stande sind, die Zinnsäure vollständig aufzunehmen. In diesem Falle thut man am besten, nach dem Vorschlage von Levol, dieses zinnhaltige Silber in Schwefelsäure aufzulösen (siehe Silber, Zinn und Gold).

Mascazzini empfiehlt (Polyt. Centr.-Bl. April 1857, S. 537), erst etwas Salpetersäure zur Oxydation der Metalle, und alsdann Schwefelsäure anzuwenden, wodurch dann alle freie Salpetersäure ausgetrieben wird. Dieser Rath ist vortheilhaft; denn für's Erste lösen sich dann die Metalle leicht auf, und zweitens werden die Flaschen nicht angegriffen, was bei Anwendung von bloßer Schwefelsäure leicht geschieht.

Zur qualitativen oder quantitativen Bestimmung des in dem Silber enthaltenen Zinnes filtrire man die salpeter-

saure Lösung einer neuen Menge der Legirung, nachdem man dieselbe mit Wasser verdünnt hat, wobei man die Zinnsäure auf dem Filtrum zurück behält.

Silber, Zinn und Gold.

Levol (Ann. de chim. et de phys. 3[me] série, T. 44, p. 347) hat auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht, mit denen man zu kämpfen hat, wenn in einer Legirung aus Silber und Gold auch gleichzeitig Zinn enthalten ist. Bei der Auflösung dieser Legirung in Salpetersäure entsteht der Cassius'sche Goldpurpur. Die Entstehung dieser Verbindung macht die Erkennung des Endes der Analyse unsicher, weil die Flüssigkeit nicht hell wird. Er empfiehlt, in diesem Falle 25 Grm. Schwefelsäure anzuwenden, und nach erfolgter Auflösung wie gewöhnlich zu verfahren. Hierbei kommt nun keine Salpetersäure ins Spiel; die Probe geht gut von statten und die Flüssigkeit wird vollständig hell.

Die Vorschrift von Levol läuft also darauf hinaus, daß man, wenn bei der Auflösung des Silbers in Salpetersäure die Entstehung des Cassius'schen Goldpurpurs beobachtet wird, eine neue Quantität der Legirung abwiegt, und in Schwefelsäure auflöst. Hierbei bleibt nun allerdings das Zinn mit dem Silber in der Schwefelsäure gelöst und bei dem nachherigen Zusatze von Kochsalz wird nur das Silber und nicht auch zugleich das Zinn niedergeschlagen, sodaß also in dieser Beziehung die Probe sehr einfach ist.

Wir müssen uns jedoch hierbei zwei Fragen beantworten.

Erstens: können die Schwefelsäure und das gebildete schwefelsaure Natron auch etwas Chlorsilber auflösen? und zweitens: wie bestimmt man erforderlichen Falles die Menge des Zinnes und wie die des Goldes?

Ich beginne mit Beantwortung der letzteren Frage, und nehme an, man habe die Legirung von Silber, Zinn und Gold in chlorfreier Schwefelsäure aufgelöst, und den Silbergehalt mittelst Kochsalzlösung bereits bestimmt. Es bleibt alsdann das Zinn gelöst, während das Gold mit dem Chlorsilber niedergeschlagen wird. Hierauf bringe man, nach S. 159, zuerst die Flüssigkeit und zuletzt das Chlorsilber auf ein Filtrum, wasche mit Wasser tüchtig aus, löse das Chlorsilber in Ammoniak auf und wasche den Rückstand gut mit Wasser ab. Diesen letzteren behandele man, zur Entfernung etwa vorhandenen Silbers, mit Salpetersäure (S. 21), hierauf mit Wasser, trockene das Filtrum, verbrenne dasselbe und bestimme das Gewicht des Goldes. In dem Filtrate und Waschwasser des Chlorsilberniederschlages befindet sich die ganze Menge des Zinnes. Zur Bestimmung desselben bindet man die überschüssige Schwefelsäure an ein Alkali und fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff.

Zur Untersuchung des Einflusses der Schwefelsäure auf die Menge des Silbers wurde 1 Grm. reines Silber und 0,15 Grm. reines Zinn abgewogen und in chlorfreier Schwefelsäure aufgelöst. Die auf gewöhnliche Weise ausgeführte Silberprobe ergab 1000, und die Controle ebenfalls 1000. Die Schwefelsäure hat demnach keinen Einfluß

auf das Resultat gehabt *). Die Menge der Schwefelsäure konnte nicht bestimmt werden, weil während des Auflösens ein Theil verdampfte; allein nach einer ungefähren Schätzung enthielt die Flasche nach erfolgter vollständiger Auflösung reichlich 10 CC. concentrirte Schwefelsäure.

Die Flüssigkeit war während der Probe etwas weniger hell, ohne daß jedoch diese Trübung einen störenden Einfluß auf die Erkennung der letzten Spuren des Niederschlages gehabt hätte.

Ich füge noch hinzu, daß man zu Auflösungen in concentrirter Schwefelsäure nicht die besten Probeflaschen verwenden darf, da dieselben auf dem Boden angegriffen werden.

Silber und Antimon.

Diese beiden Metalle lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen und bilden eine weiße, schmelzbare, krystallisirbare Legirung, welche durch Erhitzen zum großen Theile von dem Antimon befreit werden kann, aber ohne lange andauerndes Schmelzen stets Antimon zurückhält.

Das Antimon verhält sich gegen Salpetersäure wie das Zinn, indem es oxydirt wird und als Antimonoxyd zurückbleibt, meistens gemengt mit antimoniger Säure. — Man hat also hierbei dieselben Uebelstände, wie bei dem Zinn, ohne daß jedoch Schwefelsäure dieselben Dienste dabei leistet.

---

*) Bei dieser und allen nachfolgenden Proben titrirte ich stets mit Tropfen der Zehntelkochsalzlösung aufwärts nach der 2. Methode (S. 94); gegen das Ende setzte ich immer 2 und 2 Tropfen auf einmal hinzu. Die zwei letzten, sowie einer der vorletzten wurden nicht gerechnet. Die Unsicherheit betrug dann $^1/_{20000}$. — Jedesmal wurden zwei Controlversuche ausgeführt.

Ich habe mich mit Vortheil der Weinsteinsäure bedient. Man löst das antimonhaltige Silber in Salpetersäure auf, setzt nach dem Abkühlen chlorfreie Weinsteinsäure hinzu, und verfährt bei dem Probiren wie gewöhnlich. Die Weinsteinsäure löst das Antimonoxyd auf und macht es gegen Kochsalz indifferent.

Bei dieser Behandlung erhielt ich bei Anwendung von 1 Grm. Silber und 0,13 Grm. Antimon, nach Zusatz von 5 Grm. Weinsteinsäure 999,125 Silber; die Controle ergab 1000. — Woher die Differenz von fast $^9/_{10}$ Milligr. rührte, habe ich nicht weiter untersucht (S. 26). Die Flüssigkeit bleibt bei der Analyse vollkommen klar, als ob gar kein Antimon, sondern nur reines Silber sich in Lösung befände.

Will man eine genauere qualitative und quantitative Bestimmung des Antimons vornehmen, so behandelt man einen andern Theil der Legirung mit Salpetersäure, wobei das Antimonoxyd ungelöst zurückbleibt.

Silber und Platin.

Ist Platin mit Silber legirt, so erhält es dadurch die Eigenschaft, sich ganz oder theilweise mit dem Silber in Salpetersäure aufzulösen. In einer solchen Legirung findet sich nicht selten auch Kupfer. D'Arcet (Ann. de Chim. T. 89, p. 135) hat eine Methode zur Bestimmung dieser Metalle mitgetheilt, welche durch Chaudet (l. c. p. 119) weiter ausgedehnt worden ist. Was für unsern Fall Erwähnung verdient, ist der Umstand, daß sich Platin in seiner Legirung mit Silber in Salpetersäure auflöst, wenn

genug Silber zugegen ist, und daß bei Behandlung dieser Legirung mit concentrirter Schwefelsäure das Silber in Lösung geht, während das Platin ungelöst zurückbleibt.

Die Methode, platinhaltiges Silber zu probiren, kann eine doppelte sein. Das Platin schadet der Silberprobe nicht, indem dasselbe, jenachdem es in größerer oder geringerer Menge vorhanden ist, zum Theil von der Salpetersäure aufgelöst wird, oder auch zum Theil ungelöst zurückbleibt.

Will man daher blos die Menge des Silbers kennen lernen, so verfahre man nur ganz wie gewöhnlich. Die Menge der verbrauchten Normalkochsalzlösung zeigt die Menge des Silbers an.

Soll auch das Platin quantitativ bestimmt werden, so behandelt man eine neue Menge der Legirung mit concentrirter Schwefelsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser und filtrirt von dem Ungelösten ab. Nach dem Auswaschen wird der Rückstand sammt Filter getrocknet und letzteres in einem Platintiegel verbrannt, worauf man das Gewicht des Platins bestimmt.

Dieses Verfahren ist sicherer, als wenn man, was überdies nur unvollkommen geschehen kann, das Platin aus derselben Portion bestimmen will, mit welcher man bereits die Bestimmung des Silbers vorgenommen hat. Ich setze hier den Fall voraus, daß sich das Platin zum Theile in Salpetersäure gelöst hat, und zum Theile ungelöst geblieben ist. Die Silberprobe wird, wie gewöhnlich, ausgeführt. Nach Beendigung derselben setzt man etwas Chlorwasserstoffsäure hinzu, erwärmt, übersättigt hierauf mit

Ammoniak und läßt das Ganze 24 Stunden lang ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirt man durch ein Papierfilter, welches das Platin theils im metallischen Zustande, theils als Platinsalmiak zurückhält, wäscht gut aus und bestimmt nach dem Verbrennen des Filtrums und Glühen der Masse das Gewicht des Platins. Nach Rose (l. c. Bd. 2, S. 248) scheidet sich das Platin auf diese Weise nur unvollkommen ab.

Ich wiederhole, was ich bereits früher (S. 21) bemerkt habe, daß bei Behandlung von gefärbtem Chlorsilber mit Ammoniak metallisches Silber abgeschieden werden kann. Man darf daher nicht unterlassen, das metallische Platin mit Salpetersäure auszuziehen und auf Silber zu prüfen.

Silber mit Palladium.

Enthält das Silber Palladium, so ist die salpetersaure Lösung gefärbt, und zwar bei Gegenwart größerer Mengen braunroth; bei kleineren Quantitäten ist die Färbung weniger intensiv.

Kochsalz influirt auf das gebildete salpetersaure Palladiumoxydul gar nicht, so daß also die Silberprobe durch die Gegenwart von Palladium nicht die geringste Störung erleidet.

Es handelt sich also nur darum, wie man die Menge des Palladiums ermittelt. Zu diesem Zwecke filtrirt man von dem Chlorsilberniederschlage ab und fällt aus dem Filtrate das Palladium durch Schwefelwasserstoffgas. Da indessen durch dieses Reagens so viele Metalle niedergeschlagen

werden, so muß man sich hier an das Verhalten des Jodkaliums gegen Palladiumlösungen erinnern, welches aus denselben dunkelbraunes Palladiumjodür niederschlägt. Ein Ueberschuß des Fällungsmittels muß vermieden werden, da Palladiumjodür in einem Ueberschusse desselben löslich ist.

Silber mit Rhodium.

Rhodium löst sich selbst in Königswasser nicht auf, und bleibt daher bei Behandlung eines rhodiumhaltigen Silbers mit Salpetersäure ungelöst zurück. Nach Beendigung der Silberprobe bleibt dasselbe nach der Behandlung des Chlorsilbers mit Ammoniak zurück (S. 167). Man darf sich indessen nicht sicher auf die Unlöslichkeit des Rhodiums in Salpetersäure verlassen, wenn es mit andern Metallen, namentlich also mit Silber, legirt ist, da das eine oder andere Metall die Eigenschaft besitzt, dasselbe mit sich in die Lösung überzuführen. In Legirung mit Gold und Silber ist es allerdings in Königswasser und Salpetersäure unlöslich; in Legirung mit Platin dagegen löst es sich in Königswasser auf.

Wenn man Rhodium in einer Legirung vermuthet, so schmelzt man dieselbe am besten mit saurem schwefelsaurem Kali, wobei es oxydirt wird und sich alsdann in Wasser mit rosenrother Farbe auflöst.

Silber mit Iridium.

Das Iridium ist für sich in Salpetersäure und sogar in Königswasser unlöslich; allein in Verbindung mit Platin löst es sich theilweise in Königswasser auf. Es kann spurenweise in platinhaltigem Silber vorkommen. —

Schmelzt man Iridium mit Salpeter, so entsteht ein in Wasser lösliches Salz, welches dem Wasser eine indigoblaue Farbe ertheilt.

Silber mit Osmium.

Osmium und Iridium bilden unter einander eine Verbindung, welche weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser angegriffen wird. Dieses Osmium-Iridium kann neben Ruthenium in platinhaltigem Silber vorkommen. Man oxydirt diese Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Salpeter. — Ist in dem Silber etwas Osmium enthalten, so hat man es in dem in Salpetersäure unlöslichen Theile zu suchen, oder in dem nach Behandlung des Chlorsilbers mit Ammoniak bleibenden Rückstande.

Silber und Wismuth.

Wismuth löst sich in Salpetersäure. Ist dasselbe mit Silber legirt, so bemerkt man es nicht bei der Auflösung, während es dagegen auf Zusatz der Normallösung durch das in derselben enthaltene Wasser als Magisterium Bismuthi gefällt wird und eine Trübung der Flüssigkeit verursacht. Wenn daher Wismuth in dem Silber enthalten ist, so läßt sich seine Gegenwart schon aus dieser Trübung schließen.

Allein das Wismuth wirkt noch in anderer Weise störend auf die Silberprobe ein. Es bildet ein in hohem Grade unlösliches Oxychlorid. In einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Wasser erzeugt Kochsalz einen Niederschlag von unlöslichem Wismuthoxychlorid. Hierdurch wird die Menge des zur Fällung des Silbers erfor-

derlichen Kochsalzes erhöht und der Silbergehalt in Legirungen aus Silber und Wismuth zu hoch gefunden.

Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,3 Grm. reines Wismuth in Salpetersäure gelöst. Der Erfolg der in gewöhnlicher Weise vorgenommenen Silberprobe war, daß sich die Flüssigkeit viel zu stark trübte, um irgend Etwas genau unterscheiden und beobachten zu können. — So Viel konnte ich indessen sehen, daß eine bei Weitem größere Menge Kochsalzlösung nöthig war, als der Controlversuch erforderte.

Wismuth wirkt also störend auf die Silberprobe.

Nachfolgendes Verfahren lieferte mehr oder weniger befriedigende Resultate. Man setzt nämlich ganz einfach, wie bei dem Antimon (S. 165), etwas chlorfreie Weinsteinsäure hinzu. Giebt man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in reines Wasser, so wird ein basisches Salz ausgeschieden. Dieser Niederschlag verschwindet auf Zusatz einer Auflösung von Weinsteinsäure, und Kochsalz bewirkt in der klaren Flüssigkeit keine Fällung mehr. Von diesem Gesichtspunkte aus entspricht daher die Weinsteinsäure vollständig dem Bedürfnisse. Es war nun noch zu versuchen, ob die Silberprobe auch auf diese Weise eine klare Flüssigkeit liefern würde.

1 Grm. reines Silber und 0,3 Grm. Wismuth wurden in Salpetersäure gelöst und 5 Grm. gepulverte Weinsteinsäure zugesetzt. Bei der auf gewöhnliche Weise ausgeführten Silberprobe wurde 1000,125 Silber erhalten; die Controle ergab 1000.

Dieser Ueberschuß rührt nicht von irgend einem nach-

theiligen Einflusse des Wismuths auf das Kochsalz her, sondern ist lediglich dem Umstande zuzuschreiben, daß man gegen das Ende der Analyse nur sehr schwierig genau beobachten kann (siehe auch S. 26). Läßt man indessen die Flasche einige Zeit ruhig stehen, so bildet sich in der sehr trüben Flüssigkeit eine hellere Schichte, die mit der Zeit vollkommen klar wird. Man kann hier die Zehntellösung nicht an dem Hals der Flasche abgleiten lassen, da die innere Fläche des Gefäßes mit anhaftenden Theilen des Niederschlages bedeckt ist; am besten läßt man sie an einem Glasstab hinabfließen, der eben bis an die Oberfläche der geklärten Flüssigkeit reicht.

Man darf sich durch das gänzlich milchige Ansehen der Flüssigkeit nicht abschrecken lassen; wenn man jedesmal vollständig klar absetzen läßt, so läßt sich die Probe sehr gut ausführen.

Ist man über die Gegenwart von Wismuth in Zweifel, während man schon die Normallösung zugesetzt hat, so kann man das Chlorsilber nachher mit Cyankalium untersuchen, worin sich das Chlorsilber leicht auflöst, während das Wismuthoxychlorid ungelöst bleibt.

Man prüft hierauf mittelst der bekannten Reactionen mit einer neuen Menge der Legirung auf Wismuth, nachdem man das Silber vorher durch Chlorwasserstoffsäure aus der salpetersauren Lösung niedergeschlagen hat. Das Wismuth bleibt hierbei gelöst. — Chaudet (l. c. p. 394) zählt das Wismuth ganz mit Unrecht unter diejenigen Metalle, welche nicht störend auf die Silberprobe wirken.

Silber mit Mangan, Eisen, Zink, Cadmium.

Das Silber kann mit jedem dieser Metalle verbunden vorkommen; man kann sogar in sonst ganz reinem Silber Spuren von Eisen finden, wie dies z. B. bei dem nach Gay-Lussac's Methode bereiteten Silber der Fall ist (siehe „Methode"). Keins von allen ist indessen bei der Bestimmung des Silbergehaltes hinderlich, zumal ihre Chlorverbindungen sämmtlich in Wasser löslich sind. Ich fasse sie alle zusammen und habe sie auch alle mit einander in einer Silberprobe behandelt.

1 Grm. reines Silber wurde mit 0,1 Grm. Eisen, 0,5 Zink, 0,4 Cadmium und 0,5 schwefelsaurem Manganoxydul zusammen in Salpetersäure aufgelöst. Die in gewöhnlicher Weise bewerkstelligte Analyse ergab 1000 Silber, genau übereinstimmend mit der Controle. Trotz der beträchtlichen Anzahl fremder Metalle ergab sich nicht die geringste Differenz (S. 61).

Will man eines oder mehrere dieser Metalle nachweisen, so muß dies in dem Filtrate von dem Chlorsilber geschehen.

Silber und Kobalt.

Sowohl das Kobaltchlorür, CoCl, als auch das Chlorid, Co_2Cl_3, sind in Wasser löslich und daher in dieser Beziehung bei der Silberprobe nicht hinderlich. Das salpetersaure Kobaltoxydul CoO. NO_5 zeichnet sich durch seine rothe Farbe aus; wenn daher Kobalt in dem Silber enthalten ist, so läßt sich dies schon aus der Farbe der salpetersauren Lösung ersehen.

Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,1 Grm. oxal-

saures Kobaltoxydul in Salpetersäure gelöst, und die Analyse ergab 1000 Silber, in genauer Uebereinstimmung mit der Controle (S. 61). Das Kobalt findet sich in dem Filtrate des Chlorsilbers.

Silber mit Nickel.

Enthält das Silber Nickel, so erhält man eine grüne Lösung. Man darf jedoch die Gegenwart des Nickels keineswegs von der grünen Farbe der salpetersauren Lösung abhängig machen, da bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer die grüne Farbe des Nickels von der blauen Farbe des salpetersauren Kupferoxyds, oder selbst bei gänzlicher Abwesenheit des Kupfers durch die blaue Farbe der beim Auflösen des Silbers in Salpetersäure entstehenden und möglicherweise zum Theil in Lösung bleibenden salpetrigen Säure verdeckt werden kann. Tritt das Letztere ein, so ist es ein Zeichen, daß man nicht sorgfältig gearbeitet hat, denn man muß die Silberlösung nach erfolgter vollständiger Auflösung noch einige Zeit hindurch, bis zur gänzlichen Verjagung der salpetrigen Dämpfe, erwärmen. Alsdann giebt reines Silber eine vollkommen farblose Lösung, und man kann daher das Nickel, wenn es in einigermaaßen beträchtlicher Menge zugegen ist, schon an der Farbe allein erkennen. Allein bei Anwesenheit von Kupfer können leicht sogar größere Mengen Nickel dem Auge entgehen.

Eine Auflösung von Nickel in Salpetersäure wird durch Kochsalz nicht zersetzt; die Chlorverbindung des Metalles ist wenigstens in Wasser löslich. Daher hat die Silber-

probe von der Anwesenheit des Nickels keine Störung zu erwarten.

Zunächst müssen wir aber untersuchen, ob vielleicht das salpetersaure Nickeloxydul in höherem Grade lösend auf Chlorsilber wirkt (S. 61), und dann zweitens, wie man das Nickel zu bestimmen habe.

1 Grm. reines Silber und 0,6 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul ergaben bei der Silberprobe 1000; die Controle ebenfalls 1000, sodaß eine Differenz nicht bemerklich ist. — Das Nickel suche man in dem Filtrate des Chlorsilbers.

Silber und Arsenik.

Das Arsenik schadet bei der Silberprobe zur Bestimmung des Silbers nicht. Es geht bei der Auflösung in Salpetersäure zum Theil in arsenige Säure, zum Theil in Arsensäure über, welche beide durch Kochsalz nicht zersetzt werden. Enthielte die Auflösung keine freie Salpetersäure, so würde die gelbe Farbe des arsenigsauren Silberoxydes, gemengt mit der rothbraunen des arsensauren Silberoxydes, sofort die Gegenwart von Arsen verrathen; allein die überschüssige Salpetersäure verhindert die Fällung.

1 Grm. reines Silber wurde mit 0,5 Grm. arseniger Säure gemengt und in Salpetersäure gelöst. Die Probe ergab 999,75, die Controle 1000.

Die Differenz von 0,25 Milligr. muß der hier in der Flüssigkeit entstehenden Trübung zugeschrieben werden. Diese läßt sich zwar theilweise, aber nicht ganz durch längeres Absitzenlassen vermeiden, da das Chlorsilber, welches

sich bei längerem Stehenlassen abgesetzt hat, die Trübung der Flüssigkeit nicht vollständig wegnimmt.

Das Arsen hat man in dem vom Chlorsilber befreiten Filtrate zu suchen.

Silber und Blei.

Das Chlorblei ist weit davon entfernt, in Salpetersäure und Wasser unlöslich zu sein, und kann daher in geringer Menge bei der Silberprobe keine Trübung bewirken. Allein eine andere Frage ist die, ob es auf die zur Fällung des Silbers erforderliche Kochsalzmenge nicht störend einwirkt. Daß dies bei Gegenwart so großer Quantitäten Blei der Fall ist, daß Chlorblei gefällt wird, bedarf keiner weiteren Untersuchung.

Ist die Menge des Bleies beträchtlich, so läßt sich der Uebelstand mehr oder weniger dadurch beseitigen, daß man Schwefelsäure als Lösungsmittel der Legirung verwendet. Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,6 Grm. Blei in chlorfreier Schwefelsäure gelöst, und bei der gewöhnlichen Silberprobe 998,875, bei der Controle 1000 erhalten. Die Differenz von 1,125 Milligr. muß dem Umstande zugeschrieben werden, daß es in der trüben Flüssigkeit durchaus nicht möglich war, zu unterscheiden, ob noch ein Niederschlag entstand. Hier hatte man jedoch auch das Aeußerste von einer Silberprobe verlangt, und zwar für einen Fall, der in Wirklichkeit nicht vorkommt.

Enthält das Silber nur einige Milligr. Blei, so verursachen diese durchaus keine Schwierigkeit. Ich habe in dieser Beziehung zwei Versuche angestellt. Jedesmal wurden

1 Grm. Silber und 20 Milligr. Blei in Salpetersäure aufgelöst, und nach der Auflösung zu der einen Probe 6 Tropfen Schwefelsäure (Monohydrat) gesetzt, worauf die Probe in gewöhnlicher Weise ausgeführt wurde. Beide Versuche ergaben 1000; die Controlversuche gleichfalls 1000. Man beobachtete nicht die geringste Differenz, weder in dem Falle, wo das Chlorsilber mit schwefelsaurem Bleioxyde gemengt, noch in dem andern, wo blos salpetersaures Bleioxyd zugegen war. In dem einen wie in dem andern Falle war die Flüssigkeit vollkommen hell. Das schwefelsaure Bleioxyd wurde bei dieser geringen Menge vollständig von dem Chlorsilber eingehüllt. Und was das salpetersaure Bleioxyd betrifft, so scheint sich im Allgemeinen das Chlorsilber nicht darin aufzulösen. Bei einer so bedeutenden Verdünnung kann Kochsalz kein Chlorblei niederschlagen; eine Fällung war also nicht zu erwarten. Der einzig mögliche störende Einfluß hätte seinen Grund in der Löslichkeit des Chlorsilbers in Chlorblei haben müssen. Allein hierüber hat der Versuch unzweideutig entschieden, ganz in dem Sinne von Chaudet (l. c. p. 195).

In einer Broschüre: Het onderzoek van Zilver langs den natten weg, Amst. 1856, Bl. 27, wird behauptet, daß man bei bleihaltigem Silber nach der 3. Methode durch salpetersaures Silberoxyd in der einen Hälfte der Flüssigkeit auf dem neutralen Punkte einen Niederschlag von Chlorblei erhalte. Dies ist indessen falsch; beobachtet man in dieser Hälfte einen stärkeren Niederschlag, als in der andern, welche mit Kochsalzlösung versetzt wird, so hat man von vornherein zuviel Kochsalz hinzugegeben.

Die Flüssigkeiten der soeben erwähnten Versuche mit 20 Milligr. Blei wurden durch Zehntelsilberlösung auf den neutralen Punkt gebracht, wozu in beiden Fällen gleiche Mengen der letzteren, und ebenso viel als bei den Controlversuchen erforderlich waren. Wie hätte dies auch anders möglich sein können, nachdem man sorgfältig nach der 2. Methode (S. 94) verfahren und ganz gleiche Resultate erhalten hatte?

Die Quantitäten Blei, welche in gewöhnlichem Silber enthalten sein können, erfordern daher keine besonderen Vorsichtsmaaßregeln; größere Mengen aber können durch Schwefelsäure unschädlich gemacht werden. Bei sehr großem Bleigehalte muß man natürlich auch Schwefelsäure in Anwendung bringen, allein man erhält alsdann dessenungeachtet eine trübe Flüssigkeit. Man kann in diesem Falle mit gutem Erfolge ½ Grm. der Legirung und ½ Grm. reines Silber auflösen und damit die Silberprobe auf gewöhnliche Weise bewerkstelligen. Die größere Menge des Chlorsilbers wird alsdann bewirken, daß die im andern Falle durch schwefelsaures Bleioxyd getrübte Flüssigkeit vollkommen hell und klar wird.

Unterwirft man das bleihaltige Silber, wie dies empfohlen wird, der Cupellation, um dasselbe vollständig vom Blei zu befreien, so hat man den der Cupellation anhaftenden Fehler, nämlich einen Verlust an Silber. — Dann ist aber auch ein nochmaliges Probiren auf nassem Wege überflüssig und die Probe durch Cupellation allein ausreichend.

Vermuthet man einen Bleigehalt in dem Silber, so

findet man dieses Metall in der klaren von dem Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit, indem Schwefelsäure darin einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd erzeugt.

In Erwägung dessen, was wir soeben in Betreff des durchaus unschädlichen Einflusses von Blei bei der Silberprobe besprochen haben, besonders auch in Verbindung mit dem Inhalte des folgenden Abschnittes: „Silber und Quecksilber", läßt sich die Frage aufwerfen, weshalb wohl das Quecksilber bei dem Probiren des Silbers störend ist, und das Blei nicht, während doch Blei sowohl als Quecksilber in ihrer salpetersauren Lösung das Kochsalz zersetzen? Ich werde diesen, in wissenschaftlicher wie in praktischer Beziehung wichtigen Punkt bei dem Quecksilber ausführlich behandeln. Hier, in Beziehung auf das Blei, kann ich bemerken, daß Chlorsilber in salpetersaurem Bleioxyd nicht sehr löslich ist, ebenso wenig wie in salpetersaurem Zinkoxyd, Eisenoxyd, Cadmiumoxyd und vielen andern Nitraten. Dann kann die Kochsalzmenge, sei es, daß man nach der ersten oder nach der dritten Methode arbeitet, durch das vorhandene Blei nicht verändert werden. Natürlich muß dabei vorausgesetzt werden, daß die Menge des Bleies nicht so groß ist, um zum Theil wenigstens durch Kochsalz als unlösliches Chlorblei abgeschieden zu werden.

Silber mit Schwefelsilber.

Schwefelsilber, Ag S, läßt sich in jedem Verhältnisse mit Silber verbinden. Manchmal findet sich in dem Silber eine geringe Menge von der Schwefelverbindung, welche man bei oberflächlicher Untersuchung für Gold halten könnte,

da sie sich in starker Salpetersäure nicht auflöst, besonders dann, wenn man nicht lange genug damit erwärmt, und welche ein dunkles Pulver darstellt, das jedoch dunkler und lockerer und weniger flockig ist, als Goldpulver (Gay-Lussac in Ann. de chim. et de phys. T. 63, p. 334, 1836).

Vermuthet man die Anwesenheit von Schwefelsilber, so läßt sich dasselbe durch fortgesetzte Einwirkung starker Salpetersäure oder durch Behandlung der salpetersauren Lösung mit concentrirter Schwefelsäure leicht oxydiren und auf diese Weise unschädlich machen. Die Analyse wird dann, nach Gay-Lussac, wie gewöhnlich bewerkstelligt.

Beobachtet man also nach erfolgter Auflösung des Silbers oder der Legirung die Abscheidung eines dunkeln Pulvers, so kann dieses Schwefelsilber oder etwas Anderes sein. Man giebt nun z. B. 4 CC. concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat) hinzu und erwärmt. Verschwindet hierbei das schwarze Pulver, so hat man Grund, dasselbe für Schwefelsilber zu halten.

Levol (Ann. de chim. et de phys. [3] T. 44, p. 347) empfiehlt, blos Schwefelsäure zu nehmen, wenn die Gegenwart des Schwefelsilbers bereits bekannt ist.

Silber und Quecksilber.

Das bisweilen in geringer Menge in dem Silber enthaltene Quecksilber hat eigenthümliche Schwierigkeiten im Gefolge. Es sind vorzugsweise zwei besondere Erscheinungen, an denen man die Anwesenheit desselben bei dem Probiren des Silbers auf nassem Wege entdeckt. Einmal wird nämlich die

Flüssigkeit beim Umschütteln nicht klar, und zweitens wird das Chlorsilber, wenn man eine solche, dem Vermuthen nach wegen der Gegenwart von Quecksilber nicht hellgewordene Flüssigkeit der Einwirkung des Lichtes aussetzt, nur äußerst langsam durch dasselbe gefärbt, und zwar um so träger, je größer die Menge des vorhandenen Quecksilbers ist. — Die Menge des letzteren kann begreiflicher Weise, da das Werksilber schon einer hohen Temperatur ausgesetzt war, nicht bedeutend sein; allein selbst eine geringe Menge ist hier schon viel.

Gay-Lussac hat dieses Uebelstandes zuerst erwähnt (Ann. de chim. et de phys. T. 58, p. 218, 1835). Auf dem Comptoir der Bank zu Paris hatte man den Gehalt eines Silberbarrens durch Cupellation gleich $^{990}/_{1000}$ und durch Probiren auf nassem Wege gleich $^{995}/_{1000}$ gefunden. Besseyre fand durch Maaßanalyse $^{996\,5}/_{1000}$. Diese Differenzen wußte man nicht zu erklären. Gay-Lussac sah beim Erhitzen von 50 Grm. dieses Silbers Quecksilber zum Vorschein kommen. — Er löste hierauf 1 Grm. reines Silber mit 5 Milligr. Quecksilber in Salpetersäure und fand durch Fällen mit Normalkochsalzlösung 1004; die 5 Milligr. Quecksilber hatten sich also gegen das Kochsalz wie 4 Milligr. Silber verhalten. Bei einem anderen Versuche mit 6 Milligr. Quecksilber auf 1 Grm. Silber fand er 1005; 6 Quecksilber hatten daher dieselbe Wirkung, wie 5 Silber. Es geht somit aus diesen Versuchen hervor, daß das Quecksilber mit dem Chlorsilber niedergeschlagen wird. Gay-Lussac hatte Sorge getragen, daß alles Quecksilber durch die Einwirkung der Salpetersäure in Oxyd übergeführt war; dessenungeachtet ergab die Probe

mit 1 Grm. Silber und 6 Milligr. Quecksilber, nachdem die salpetersaure Lösung noch mit übermangansaurem Kali behandelt worden war, doch wiederum 1005.

Bei weiterer Fortsetzung seiner Versuche fand Gay-Lussac, daß das Chlorsilber, wenn es sämmtlich aus einer 4 bis 5 Milligr. Quecksilber enthaltenden Lösung niedergeschlagen wurde, sich unter Einwirkung des Lichtes nicht färbte; beträgt indessen die Menge des vorhandenen Quecksilbers nur ½ Milligr., so bleibt die Farbe des Chlorsilbers nicht vollständig weiß. — Gay-Lussac räth daher, im Falle man wegen der gar nicht oder nur in geringerem Grade eintretenden Färbung des Chlorsilbers Quecksilber vermuthet, worauf man daher nach jeder Silberprobe, wenn man die Anwesenheit von Quecksilber für möglich hält, achten muß, blos einen Theil des Silbers zu fällen, nicht in der Absicht, die Analyse ganz zu beendigen, sondern um das Quecksilber annähernd zu bestimmen. So entsteht, nach Gay-Lussac, wenn das Silber z. B. nur ½ Milligr. Quecksilber enthält und man nur 25 CC. Normalkochsalzlösung zusetzt, eine solche Färbung des Chlorsilbers, als ob die Menge des Quecksilbers 2 Milligr. betrüge. Und hatte man 2 Grm. Silber mit einem Gehalte von ½ Milligr. Quecksilber aufgelöst, und 25 CC. Normalkochsalzlösung hinzugefügt, so ist die Intensität der Färbung so gering, als ob man von einem 4 Milligr. Quecksilber enthaltenden Silber ausgegangen wäre. Man kann daher, je nachdem das Chlorsilber weiß bleibt, oder eine schwache Färbung annimmt, die Menge des Quecksilbers annähernd kennen lernen. Gay-Lussac war auf diese

Weise im Stande, $^1/_{10}$ Milligr. Quecksilber in 1000 Milligr. Silber nachzuweisen. — Gay-Lussac bemerkt, daß die Trübung der Flüssigkeit bei Anwesenheit von 1 bis 2 Milligr. Quecksilber nicht nachtheilig sei und behält daher das Probiren quecksilberhaltigen Silbers auf nassem Wege bei. Die Anwendung des Cupellirverfahrens empfiehlt er für diesen Fall nicht, wegen des damit verbundenen noch viel größeren Fehlers.

Levol, der hierüber genauere Untersuchungen angestellt hat, beugt diesem Uebelstande dadurch vor, daß er die salpetersaure Lösung zuerst mit überschüssigem Ammoniak, darauf mit der Normallösung und endlich mit einem Ueberschusse von Essigsäure versetzt, und dann die Analyse mit Zehntellösung beendigt (Ann. de chim. et de phys. [3] T. 16, p. 504).

Er verwendet dazu 25 CC. Ammoniak und 20 CC. Essigsäure (die Stärke ist nicht angegeben). Es ist nach Levol einerlei, ob man die Essigsäure vor oder nach der Normallösung zusetzt. Dieses Verfahren lieferte auch noch bei Anwendung von 9 Thln. Silber und 1 Thl. Quecksilber (eine Menge, die im Silber niemals vorkommt) ein genaues Resultat. Die Flüssigkeit wurde durch Schütteln rasch hell und das Chlorsilber färbte sich am Lichte, wie gewöhnlich. Bemerkt man auch erst die Gegenwart des Quecksilbers nach Zusatz der Normallösung, so schadet dies gar nicht; man löst das Chlorsilber in Ammoniak auf, setzt Essigsäure hinzu und führt die Analyse mit Zehntelkochsalzlösung zu Ende.

Nach Levol wird hier basisch salpetersaures Quecksilber-

oxyd=Ammoniak gebildet, ein sehr leicht lösliches Salz, welches vielen Reagentien widersteht. Das Chlor des Kochsalzes verbindet sich daher nur mit dem Silber und nicht mit Quecksilber. Die Essigsäure hat blos den Zweck, das Chlorsilber aus seiner ammoniakalischen Lösung niederzuschlagen.

Gay=Lussac hat auch mit gutem Erfolge einen Zusatz von essigsaurem Natron unmittelbar nach erfolgter Auflösung des Silbers in Salpetersäure empfohlen (Ann. de chim. et de phys. [3] T. 17, p. 232, 1846). Auch er hat ein Gemenge von 9 Thln. Silber und 1 Thl. Quecksilber untersucht. Das Quecksilber blieb nach Zusatz von 10 Thln. krystallisirtem essigsaurem Natron in Lösung, während der ganze Silbergehalt als Chlorsilber gefällt wurde. Bei einem Versuche, wobei er den Einfluß der Salpetersäure und Essigsäure noch genauer bestimmte, glaubte er beobachtet zu haben, daß bei Gegenwart freier Salpetersäure in der Lösung die Probe ungenau ausfiel. Essigsäure zeigte diese Wirkung nicht. Der Versuch wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber angestellt, und das Ammoniak nur durch einen geringen Ueberschuß der Säuren gesättigt. Er bleibt daher bei der Essigsäure, als einem sehr zweckdienlichen Mittel, stehen, und verurtheilt die Salpetersäure ganz entschieden. — Indem er das Verfahren von Levol billigt, bemerkt er jedoch, daß die Flüssigkeit nach dem Schütteln nicht sehr hell, aber immerhin hell genug wird, um die Analyse beendigen zu können.

Aus dem Umstande, daß essigsaures Natron mit so

gutem Erfolge verwendet wird, geht hervor, daß die Angabe Levol's in Betreff der Bildung von basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd-Ammoniak nicht richtig ist.

Ich muß noch eines genaueren Versuches von Gay-Lussac erwähnen. Bei dem zuvor erwähnten Versuche hatte er gefunden, daß 6 und 5 Milligr. Quecksilber das Resultat der Analyse so modificiren, als ob die Lösung 5 und 4 Milligr. Silber mehr enthielte. Nehmen wir das Aequivalentgewicht des Silbers zu 1349 oder 1350, und das des Quecksilbers, wie es in den Oxydsalzen und in dem Quecksilberchlorid enthalten ist, zu 1250 an, so bleibt es unerklärt, wie Gay-Lussac 6 Milligr. Quecksilber gleich 5 Milligr. Silber und 5 Milligr. Quecksilber gleich 4 Milligr. Silber fand.

Der betreffende Versuch Gay-Lussac's ist nun folgender. Er löste 1 Grm. Silber und 20 Milligr. Quecksilber auf, versetzte mit Ammoniak und machte hierauf die Lösung mit Salpetersäure schwach sauer. Die Menge der verbrauchten Kochsalzlösung deutete einen Mehrgehalt von nur 8 Milligr. Silber an.

Nach Gay-Lussac's Ansicht bleiben daher 12 Milligr. Quecksilber in Lösung. Dies ist vor allen Dingen falsch, denn die 8 Milligr. waren, entsprechend der verbrauchten Kochsalzlösung, als Silber in Rechnung gebracht, während sie doch Quecksilber sind. Dieselbe Menge Kochsalz, welche 1350 Silber äquivalent ist, drückt nur 1250 Quecksilber aus. Er glaubt ferner, daß er durch genaues Neutralisiren des Ammoniaks mittelst Salpetersäure die ganze Menge des Quecksilbers (20 Milligr.) in Lösung gehalten haben würde.

Lassen wir dies vorläufig dahingestellt sein, da es zur Hauptsache Nichts beiträgt. Vor allen Dingen aber müssen wir uns Aufklärung zu verschaffen suchen über die Erscheinung:

1) Daß jene 6 und 5 Milligr. sich gleich 5 und 4 Milligr. Silber verhielten;

2) Daß, während bei dem letzten Versuche 20 Milligr. Quecksilber angewendet worden waren, der scheinbare Silbergehalt doch nur um 8 Milligr. erhöht wurde. Gay-Lussac hat die Sache nicht weiter untersucht.

Was den ersten Punkt betrifft, so schlagen 0,5414 Milligr. Kochsalz = 1 CC. Zehntellösung 1 Milligr. Silber nieder. Diese 0,5414 Milligr. Kochsalz oder 1 CC. Zehntellösung sind aber andererseits äquivalent mit 0,93 Milligr. Quecksilber. Nun hatte aber Gay-Lussac in dem einen Falle, wo auf 1000 Milligr. Silber 6 Milligr. Quecksilber in Lösung waren, 1005 gefunden; das heißt also, er hatte 5 mal 0,5414 Milligr. Kochsalz mehr verbraucht, als 1000 Silber erfordern. Drücken wir diese Menge in Quecksilber aus, so erhalten wir $1 : 0,93 = 5 : x$; $x = 4,65$ Milligr. Quecksilber. Von den ursprünglich vorhandenen 6 Milligr. Quecksilber waren demnach 1,35 Milligr. durch die Kochsalzlösung nicht angezeigt worden. Hieraus folgt also, insofern der Versuch richtig ist, daß das Quecksilber durch Kochsalz nicht, oder wenigstens nicht im Verhältnisse der Aequivalente niedergeschlagen wird.

In dem andern Falle, wo er 5 Milligr. Quecksilber auf 1000 Milligr. Silber genommen hatte, wurde 4 CC. Zehntelkochsalzlösung mehr verbraucht, als zur Fällung des

vorhandenen Silbers erforderlich war, d. h. also 4 mal 0,5414 Milligr. Kochsalz. Die Gleichung: 1 : 0,93 = 4 : x ergiebt x = 3,72 Milligr. Somit wurden von den ursprünglich vorhandenen 5 Milligr. Quecksilber 1,28 Milligr. durch die verbrauchte Kochsalzlösung nicht angezeigt. Also auch dieses Beispiel, insofern der Versuch richtig ist, spricht nicht für eine chemische Verbindung des Chlors mit dem Quecksilber zu Quecksilberchlorid, und wollte man die Verbindung auf Quecksilberchlorür berechnen, so würde dies gar nicht mit dem Resultate der Analyse in Einklang zu bringen sein.

Halten wir uns jedoch zunächst jetzt an den Thatsachen, so scheint es, insofern nämlich die Versuche von Gay-Lussac richtig sind, als ob bei dem Probiren quecksilberhaltigen Silbers, wenn sich ein Ueberschuß von Salpetersäure in der Lösung befindet, keine der Menge des vorhandenen Quecksilbers entsprechende Kochsalzmenge verbraucht wurde, daß vielmehr Quecksilber in Lösung bleibt, worüber das Kochsalz keine Rechenschaft giebt. Diese Menge des in Lösung bleibenden Quecksilbers beträgt bei Anwendung von 6 Milligr. desselben 1,35, bei 5 Milligr. 1,28 Milligrm., also ungefähr $\frac{1}{4}$ der ganzen Menge.

Was nun den zweiten obenerwähnten Punkt betrifft, wo Gay-Lussac 20 Milligr. Quecksilber angewendet hatte und statt 1000 Silber 1008 fand, so ist es vor allen Dingen unrichtig, wenn man sagt, es seien 12 Milligrm. Quecksilber in der Lösung zurückgeblieben, indem er die 8 Milligr. deshalb als Silber in Rechnung brachte, weil 8 CC. Zehntelkochsalzlösung mehr erforderlich waren, um

die Analyse vollständig zu beendigen. 1 CC. Zehntelkochsalzlösung entspricht 0,93 Milligr. Quecksilber, daher 8 CC. = 7,44 Milligr. Quecksilber. Es wurden demnach durch Kochsalz nicht angezeigt 20 — 7,4 = 12,56 Milligr. Quecksilber. Und zwar wurde dieses Resultat erhalten, nachdem Ammoniak zugesetzt und die Lösung durch Salpetersäure sehr schwach sauer gemacht worden war.

Aus den Versuchen von Gay-Lussac folgt demnach, daß man bei der volumetrischen Analyse quecksilberhaltigen Silbers eine größere Menge Kochsalz nöthig hat, als für das Silber allein erforderlich ist, daß aber diese Menge geringer ist, als sie für das Silber und Quecksilber zusammen sein müßte.

Mit diesem Ergebnisse in gradem Widerspruche stehen nun die Resultate von van Beek (Verslagen en mededeelingen van het Kon. Ned. Instituut 1845, p. 41). Van Beek fand nämlich, daß das Quecksilber ebenso gut eine äquivalente Menge Kochsalz verlangt, als das Silber. Er wog bestimmte Mengen Silber und Quecksilber ab, löste beide zusammen in Salpetersäure auf und erhielt durch Titriren mit Kochsalz folgende Mengen, welche die Gesammtmenge des Silbers und Quecksilbers ausdrücken:

	Abgewogen.						Gefunden.	
1)	Silber	945	u. Quecks.	5¼	zusammen	950¼	950⅝	
2)	„	945	„ „	¼	„	945¼	945¼	
3)	„	945	„ „	½	„	945½	945½	etwas knapp
4)	„	945	„ „	¾	„	945¾	945¾	
5)	„	945	„ „	1	„	946	946	
6)	„	945	„ „	1½	„	946½	946¾	
7)	„	945	„ „	2	„	947	947	
8)	„	945	„ „	2½	„	947½	947⅜	bis ¾
9)	„	945	„ „	3	„	948	948.	

Diese Resultate unterscheiden sich nicht allein, wie man sieht, von den Gay-Lussac'schen, sondern sagen auch merkwürdigerweise aus, daß das Quecksilber und Silber gleiche Mengen Kochsalz verlangen. Und dennoch sind, wenn wirklich eine Fällung des Quecksilbers stattfindet, die Zahlen 1350 und 1250 unveränderlich um $\frac{1}{13}$ von einander verschieden, das heißt also, wenn man Ag und Hg in dem Niederschlage annimmt. Geht man dagegen von der Annahme aus, daß der Niederschlag Ag und Hg_2, also mit den Aequivalentgewichten 1350 und 2500, enthalte, so sind diese beiden Zahlen in umgekehrtem Verhältnisse fast um die Hälfte von einander verschieden.

Solche Resultate sind durchaus nicht geeignet, über den bei der Fällung quecksilberhaltigen Silbers mittelst Kochsalz stattfindenden Vorgang Licht zu verbreiten.

Bevor ich meine in dieser Richtung angestellten Versuche mittheile, will ich hier in der Kürze eine historische Uebersicht aller in Betreff dieser Erscheinung aufgestellten Ansichten geben. Die Sache ist in wissenschaftlicher wie praktischer Hinsicht wichtig genug.

Die älteste von Gay-Lussac aufgestellte Ansicht über die Erscheinung, daß das Quecksilber nicht allein eine Trübung der Flüssigkeit veranlaßt, und in Folge davon die Beendigung der Analyse erschwert, sondern überdies auch noch störend auf das Resultat der Analyse wirkt, war die, daß bei der Auflösung eine gewisse Menge salpetersaures Quecksilberoxydul gebildet und dieses in Berührung mit Kochsalz in Quecksilberchlorür umgesetzt werde. Allein selbst nachdem man die Silberlösung mit übermangansaurem

Kali behandelt, und dadurch sicherlich sämmtliches Quecksilber in Oxyd übergeführt hatte, verschwand der Fehler noch immer nicht, daß man nämlich scheinbar zu viel Silber erhielt und daß daher ein Theil des Kochsalzes auch durch Quecksilber zersetzt und eine Chlorverbindung des letzteren niedergeschlagen wurde. Dies die Ansicht von Gay-Lussac. Schwarz (Maaßanalysen, 2. Aufl. Braunschweig, 1853, S. 101) redet von einem Bestreben des Quecksilbers, Quecksilberchlorid zu bilden. Hierdurch würde Chlor, das heißt also hier so viel wie Kochsalz verbraucht, und das gebildete Quecksilberchlorid mit dem Chlorsilber niedergeschlagen. Nun soll das saure essigsaure Ammoniumoxyd, wie es Levol anwendet, eine schwerlösliche Quecksilberoxyd-Ammoniakverbindung bilden, und aus diesem Grunde der sämmtliche Chlorgehalt des Kochsalzes alsdann blos zur Fällung des Silbers verwendet werden. Allein Schwarz erkennt auch die Schwierigkeit, welche alsdann bei Erklärung der Rolle des essigsauren Natrons erwächst, das ganz dieselbe Wirkung äußert, wie das Ammoniak und die überschüssige Essigsäure. Er kommt deshalb zu dem Endresultat, daß nur die Abwesenheit einer freien Mineralsäure in der Lösung nöthig sei, und erklärt damit schließlich gar Nichts.

Van Beek war der Ansicht, man müsse die Ursache des störenden Einflusses von Quecksilber auf die Silberprobe der Bildung von Quecksilberchlorür zuschreiben. Er wollte untersuchen, ob eine Beimengung von Quecksilberchlorür in anderer Weise auf die Färbung des Chlorsilbers influire, als wenn man eine durch Kochsalz gefällte Lösung von

Silber und Quecksilber der Einwirkung des Lichtes aussetzt. Hierüber äußert er sich folgendermaaßen: „Zu dem Ende verglichen wir in dieser Hinsicht den Chlorniederschlag, welcher in der gemeinschaftlichen salpetersauren Lösung von 945 Milligr. Silber und 3 Milligr. Quecksilber entsteht, mit einem Gemenge des von 945 Milligr. Silber und 3 Milligr. Quecksilber erhaltenen Chlorsilbers und Chlorquecksilbers, von denen jeder einzelne Niederschlag aus einer besondern salpetersauren Auflösung erhalten wurde. Hiernach setzten wir das reine Chlorsilber, aus 945 Milligr. chemisch reinem Silber erhalten, unter denselben Umständen der Einwirkung des Lichtes aus.

„Es zeigte sich alsbald, daß die gedachte Erscheinung in der That in viel höherem Grade sichtbar war bei den aus derselben Lösung gefällten, aus Chlorsilber und Chlorquecksilber bestehenden Niederschlägen, als wenn die Niederschläge gesondert dargestellt und dann erst miteinander gemischt worden waren. Immerhin trat indessen auch bei diesen letzteren die Erscheinung in solcher Stärke hervor, daß man sie mit gutem Gewissen durch die Annahme einer blos mechanischen Mengung nicht erklären konnte."

Hierbei muß vor allen Dingen darauf hingewiesen werden, daß van Beek, wenn er Quecksilberchlorür niederschlagen wollte, für diesen Fall eine kalte Auflösung von Quecksilber in wenig Salpetersäure hätte bereiten müssen, während im andern Falle, wie dies bei der Silberprobe stattfindet, eine warme Auflösung in einer großen Menge Salpetersäure bereitet wird. Hierdurch ist aber eine

solche Verschiedenheit der Umstände bedingt, daß jede Vergleichung der Resultate ganz unmöglich wird.

Allein wobei ich noch besonders stehen bleiben muß, ist der Umstand, daß van Beek bei dem Gemenge aus für sich bereitetem Quecksilberchlorür und besonders dargestelltem Chlorsilber, in Vergleich mit reinem Chlorsilber, einen Unterschied in der Färbung durch das Licht beobachtet haben will.

Wenn er bei diesem aus Quecksilberchlorür und Chlorsilber bestehenden Gemenge wirklich eine etwas geringere Färbung durch das Licht beobachtet hat, als bei reinem Chlorsilber, dann hat er sicherlich gleichzeitig mit dem Quecksilberchlorür noch etwas aufgelöstes Quecksilbersalz zugesetzt. Ich beobachtete beim Vermengen von Quecksilberchlorür mit reinem Chlorsilber in Wasser durchaus keinen Unterschied in der Intensität der Färbung, den man nicht aus dem Einflusse irgend eines eingemengten weißen Pulvers ableiten könnte.

Meinem Vermuthen nach ist der Versuch auf die Weise ausgeführt worden, daß, in der Absicht, reines salpetersaures Quecksilberoxydul darzustellen, von den 3 Milligr. Quecksilber ein Gemenge von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit salpetersaurem Quecksilberoxyd erhalten wurde, wie dies auch bei einer so geringen Menge Quecksilber gar nicht anders möglich ist. Van Beek hat dann ferner diese gemischte Lösung mit Kochsalz versetzt und hierdurch einen Theil jener 3 Milligr. Quecksilber als Quecksilberchlorür niedergeschlagen, während ein anderer Theil desselben als salpetersaures Quecksilberoxyd in der Lösung zurückgeblieben ist.

Endlich hat er dies Alles zusammen mit dem Chlorsilberniederschlage vermischt, und der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt.

Faßt man seinen Versuch, wie dies fast nicht anders möglich ist, von dieser Seite auf, so ist es immer das salpetersaure Quecksilberoxyd, keineswegs aber das Quecksilberchlorür, welches hier einen geringen Unterschied in der Färbung des Chlorsilbers bewirkt hat.

Otto, welcher die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd erwähnt (Ausführl. Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 2, Abtheil. 3, S. 729), benutzt dieses Argument nicht zur Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung, nämlich des störenden Einflusses, welchen Quecksilber auf die Silberprobe ausübt. Denn er sagt S. 761: „wenn das zu probirende Silber Quecksilber enthält, so giebt die Probe auf nassem Wege ungenaue Resultate, weil das Quecksilber, indem es sich als Chlorür ausscheidet, einen Theil des Kochsalzes zersetzt.“ Die Bildung von Quecksilberchlorür wurde bereits oben widerlegt. Denn da man auch hier eine geringe Menge Quecksilber neben einer großen Menge Silber mit einem Ueberschusse von Salpetersäure erwärmt hat, so ist nicht abzusehen, wie salpetersaures Quecksilberoxydul sollte entstehen können, welches doch erforderlich ist, um mit Kochsalz Quecksilberchlorür zu bilden.

Die Sache verhält sich vielmehr so, daß zwischen Kochsalz und salpetersaurem Quecksilberoxyd eine Wechselzersetzung stattfindet, in Folge deren salpetersaures Natron und Quecksilberchlorid entstehen; das letztere aber löst sich auch in Wasser auf.

Bei einem kupferhaltigen Silber, welches zugleich auch etwas Quecksilber enthält, kommen noch andere eigenthümliche Erscheinungen in Betracht, auf welche Wöhler zuerst aufmerksam gemacht hat. Versetzt man eine Auflösung von neutralem essigsaurem Kupferoxyde mit Quecksilberchlorid, so entsteht eine in Wasser beinahe ganz unlösliche Doppelverbindung von basisch-essigsaurem Kupferoxyd mit Quecksilberchlorid, $2 \, Cu \, O. \, C_4 \, H_3 \, O_3 + 2 \, Hg \, Cl$. Wenn nun Kupfer in der Legirung enthalten ist, so würde, insofern wirklich Kochsalz gleich anfangs in der salpetersauren Quecksilber- und Silberlösung die Entstehung von Quecksilberchlorid veranlaßt, damit die Art der Wirkung des essigsauren Ammoniumoxydes oder Natrons erklärt sein, indem alsdann durch Wechselzersetzung des salpetersauren Kupferoxydes und z. B. des essigsauren Natrons essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Natron entstehen würden. Das essigsaure Kupferoxyd würde nunmehr mit dem Quecksilberchlorid in Verbindung treten und das obengenannte, in Wasser schwerlösliche Doppelsalz bilden.

Allein diese Vorstellungsweise bringt uns nicht weiter, da auch kupferfreies quecksilberhaltiges Silber dieselbe Erscheinung darbietet. Wenn überdies aus dem Quecksilber Quecksilberchlorid gebildet wird, so ist die Silberprobe ungenau; und diese Anomalie wird grade durch essigsaures Natron aufgehoben.

Pelouze (Traité de chim. T. 3, p. 343, 2. édit.) sagt einfach, man könne annehmen, daß, wenn die Lösung freie Essigsäure, aber keine freie Salpetersäure enthalte, das Quecksilber bei der Silberprobe keine Zersetzung des

Kochsalzes mehr veranlasse. Allein dies ist der einfache Ausdruck einer unbezweifelten Thatsache, ohne aber eine eigentliche Erklärung zu enthalten. — Er scheint an einer Verbindung des Quecksilbers mit Chlor festzuhalten, denn er sagt (p. 342): »le mercure absorbe une certaine quantité de chlore; le titre que l'on obtient est donc toujours trop élevé.«

Auch Rose (Analyt. Chemie, Bd. 1, S. 171) scheint dieser Ansicht beizupflichten, denn er sagt: „Durch die Beimengung einer sehr kleinen Menge von Quecksilberchlorür verliert es (das Chlorsilber) indessen die Eigenschaft, durch's Sonnenlicht gefärbt zu werden."

Um hier zu einiger Klarheit zu gelangen, mußten zwei Punkte, ganz unabhängig von einander, genauer untersucht werden: 1) daß eine geringe Menge Quecksilber neben einer großen Quantität Silber durch ein wenig Kochsalz vollständig niedergeschlagen wird, oder mit andern Worten, daß das Quecksilber, wenn es in geringer Menge zugegen ist, gleich mit den ersten Flocken des Chlorsilberniederschlages niedergerissen wird; 2) daß zur Fällung eines quecksilberhaltigen Silbers mehr Kochsalz erforderlich ist, als das Silber für sich allein verlangt. — Diese beiden Punkte wollen wir getrennt von einander betrachten, da sie wesentlich von einander verschieden sind. — Ich beginne mit dem letzten, als dem wichtigsten, und kann mich dabei kurz fassen, da ich mich so ausführlich über den wechselseitigen Niederschlag und den neutralen Punkt bei der gewöhnlichen Silberprobe verbreitet habe (S. 29).

Es wird mehr Kochsalz verlangt.

Hierbei müssen wir abermals zwei Punkte unterscheiden: a) die Bildung von Quecksilberchlorid aus salpetersaurem Quecksilberoxyd und Kochsalz, wobei Chlor verbraucht und dafür Silber in Rechnung gebracht wird; b) die Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd.

Fangen wir mit dem letzten an.

Ist Quecksilber in dem Silber enthalten, so befindet sich in der salpetersauren Auflösung des Silbers salpetersaures Quecksilberoxyd. Das letztere löst nun eine beträchtliche Menge Chlorsilber auf, und zwar viel mehr, als dies bei salpetersaurem Natron der Fall ist. Aus dieser Auflösung läßt sich das Chlorsilber grade wie aus der Lösung in salpetersaurem Natron durch Kochsalz niederschlagen. Es verhält sich hierbei Alles ganz genau ebenso, nur daß bei dem salpetersauren Quecksilberoxyd Alles in größerem Maaße stattfindet.

Man nehme eine sorgfältig bereitete Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, in welcher Kochsalz keinen Niederschlag hervorbringt, und die also frei ist von Oxydul. Diese versetze man mit salpetersaurem Silberoxyd, so daß das Quecksilbersalz in großem Uebermaaße vorhanden ist, tröpfele alsdann etwas Kochsalzlösung hinzu, so daß die Menge desselben grade hinreicht, um alles Silber niederzuschlagen, und erwärme. Selbst bei nicht starker Verdünnung der Flüssigkeit wird das Chlorsilber vollständig verschwinden und eine klare Lösung erhalten werden.

Eine so bedeutende Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd bei Siedhitze läßt vermuthen, daß diese Löslichkeit auch schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbedeutend sein kann.

Beim Erkalten scheidet sich viel Chlorsilber aus, aber es bleibt auch eine große Menge in Lösung. Aus dieser abgekühlten Auflösung schlägt Kochsalz abermals Chlorsilber nieder, wodurch also der unzweideutige Beweis geliefert ist, daß man es hier mit einer Auflösung von Chlorsilber in salpetersaurem Quecksilberoxyd zu thun hat.

Wiederholt man denselben Versuch unter Zusatz von essigsaurem Natron vor dem Erwärmen, und erhitzt hierauf zum Sieden, so bemerkt man, daß eine viel geringere Menge Chlorsilber aufgelöst, und beim Erkalten in viel geringerer Menge abgeschieden wird.

Auf einfachere Weise kann man die Erscheinung, um welche es sich in Betreff des störenden Einflusses des Quecksilbers bei der Silberprobe handelt, gewiß nicht beobachten. Man tröpfele nur in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd etwas salpetersaures Silberoxyd und hierauf etwas mehr Kochsalzlösung, als dem zugesetzten Silber entspricht. — Anfangs verschwindet der gebildete Niederschlag, allein wenn man größere Mengen von Silber und Kochsalz nimmt, so bleibt er constant. Fügt man nun wieder salpetersaures Quecksilberoxyd hinzu, so löst er sich wieder auf und erscheint endlich auf Zusatz von Kochsalz, wovon man bereits eine beträchtliche Menge der Flüssigkeit zugesetzt hat, wieder.

Der Versuch läßt sich auch auf andere Weise anstellen. Man versetze eine Quecksilberchloridlösung mit etwas salpetersaurem Silberoxyd, worauf ein Niederschlag entsteht, der auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd vollständig verschwindet. Giebt man hierauf zu der klaren Auflösung etwas Kochsalzlösung, so erhält man einen reichlichen Niederschlag.

Ueber die Wirkung des essigsauren Natrons habe ich folgenden Versuch angestellt: Man giebt zu einer Auflösung von Quecksilberchlorid etwas salpetersaures Silberoxyd und löst den entstandenen Niederschlag in salpetersaurem Quecksilberoxyd. Hierauf erzeugt essigsaures Natron in der klaren Flüssigkeit einen Niederschlag von Chlorsilber, indem sich essigsaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Natron bilden.

Schon Wackenroder (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 317) hat die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd erwähnt. Er sagt, daß man aus einer Auflösung von Cyansilber in salpetersaurem Quecksilberoxyd durch Salpetersäure oder salpetersaures Silberoxyd keinen Niederschlag erhält, dagegen werden durch eine hinreichende Menge Cyanwasserstoffsäure Cyansilber und durch Chlorwasserstoffsäure, sowie durch Chlormetalle Chlorsilber daraus gefällt. Nach dieser Bemerkung fährt er weiter fort: „Hingegen wird das Chlorsilber aus solcher Auflösung leicht wieder gefällt durch Salzsäure, Chlornatrium oder Salmiak, sowie auch ziemlich vollständig durch einen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd, aber nicht durch Salpetersäure."

Er bemerkt noch weiter, daß sich Quecksilberchlorür, grade wie Quecksilberbromür und Quecksilberjodür, in salpetersaurem Quecksilberoxyd auflöst, und diese Verbindungen aus einer solchen Lösung nur durch einen Ueberschuß von Kochsalz gefällt werden können, nachdem erst alles salpetersaure Quecksilberoxyd in Quecksilberchlorid übergeführt ist.

Auch Liebig hat seinerseits die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd bestätigt (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 128) und gefunden, daß sich aus einer heißen Lösung, beim Verdünnen und Abkühlen, Chlorsilber in Krystallen abscheidet, und daß essigsaure Alkalien aus der Lösung des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd Chlorsilber niederschlagen*).

Hiermit ist die Erscheinung eigentlich schon vollständig erklärt und die Function des essigsauren Natrons (von Gay-Lussac gebraucht), sowie die des essigsauren Ammoniumoxydes (von Levol angewandt) ermittelt. — Das salpetersaure Quecksilberoxyd löst eine große Menge Chlorsilber auf, allein das essigsaure Ammoniumoxyd oder Natronsalz veranlassen die Entstehung von salpetersaurem Natron oder Ammoniumoxyd und essigsaurem Quecksilberoxyd. Letzteres löst aber nur äußerst geringe Mengen Chlorsilbers auf.

Salpetersaures Natron löst, wie wir gesehen haben, Chlorsilber auf, aber im Vergleich mit dem salpetersauren

*) Daß sich Jodsilber in salpetersaurem Quecksilberoxyd löst, hat Preuß gezeigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 328).

Quecksilberoxyd nur in sehr geringer Menge; jedenfalls beschränkt sich alsdann, wenn man ein essigsaures Salz anwendet, der Fehler bei der Silberprobe auf den bei allen gewöhnlichen Silberproben einlaufenden Fehler, ausgenommen, daß das essigsaure Quecksilberoxyd noch sein, wenn auch noch so geringes Lösungsvermögen geltend macht.

Das Chlorsilber von einer bei dem neutralen Punkte beendigten Silberprobe (S. 46) wurde von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser im Dunkeln ausgewaschen. Hierauf wurde dasselbe, fortwährend unter Lichtabschluß, mit einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen, bei einer Temperatur von 15 bis 17° C. damit geschüttelt, hierauf mit Wasser verdünnt und zum Absetzen hingestellt. Befand sich Chlorsilber in der Lösung, so mußten in der in zwei Theile getheilten Flüssigkeit sowohl salpetersaures Silberoxyd als Kochsalz einen Niederschlag bewirken, grade wie bei der gewöhnlichen Silberprobe, wenn man an dem neutralen Punkte angelangt ist. Auch in diesem Falle war der neutrale Punkt erreicht gewesen und man ging absichtlich von dem Chlorsilber aus, wie es eben erhalten worden war.

Kochsalz sowohl als salpetersaures Silberoxyd brachten in dieser Flüssigkeit einen Niederschlag hervor; ebenso, wie zu erwarten stand, essigsaures Natron und essigsaures Ammoniumoxyd. In beiden Fällen wurde das von dem salpetersauren Quecksilberoxyd in Lösung gehaltene Chlorsilber niedergeschlagen.

Wozu wird nun aber, wenn man eine Lösung von 1000 Milligr. Feinsilber und einigen Milligr. Quecksilber

hat, die Kochsalzmenge verwendet, welche mehr als 1000 CC. Zehntellösung beträgt? Ich antworte darauf: Das Kochsalz stößt hier am Ende der Analyse das Chlorsilber ebenso aus der Auflösung in salpetersaurem Quecksilber aus, wie es bei der gewöhnlichen Silberprobe das Chlorsilber aus seiner Auflösung in salpetersaurem Natron ausscheidet (S. 46).

Ich will diesen Vorgang durch ein ähnliches Schema veranschaulichen, wie dies bei der gewöhnlichen Silberprobe S. 45 ff. geschehen ist. Es ist

A.	aufgelöst Quecksilber und Silber in Salpetersäure	$HgO.NO_5$ $AgO.NO_5$
	zugesetzt wird	$NaCl$
	es entsteht ein Niederschlag von . .	$AgCl$
	gelöst bleibt.	$HgO.NO_5$ $AgO.NO_5$ $NaCl$ $NaO.NO_5$

Neutraler Punkt.

B.	In Lösung befinden sich	$HgO.NO_5$ $AgO.NO_5$ $NaCl$ $NaO.NO_5$
	zugesetzt wird	$NaCl$
	es entsteht ein Niederschlag von . .	$AgCl$
	gelöst bleibt	$HgCl$ $NaO.NO_5$

Ich glaube, daß hiermit die zweite Frage (S. 194) vollkommen beantwortet ist. Das Kochsalz muß bei einer Probe,

worin neben dem Silber noch Quecksilber vorkommt, vier Functionen verrichten:

a) Die Bildung von Chlorsilber;

b) Ausscheidung des Chlorsilbers aus seiner Auflösung in salpetersaurem Natron;

c) Ausscheidung des Chlorsilbers aus seiner Auflösung in salpetersaurem Quecksilberoxyd, worin sich dasselbe in viel größerer Menge als in salpetersaurem Natron auflöst;

d) schließliche Bildung von Quecksilberchlorid.

Dadurch, daß das Kochsalz diese vier Functionen zu erfüllen hat, wird bei einer solchen Probe eine weit größere Menge desselben verbraucht, als bei einer Probe mit reinem Silber.

Es bleibt uns nun noch eine nähere Beleuchtung der S. 184 ff. erwähnten Resultate von Gay-Lussac und von van Beek übrig, wonach der Erstere weniger Kochsalz nöthig hatte, als der angewandten Menge Quecksilber entsprach, während der Letztere genau ebensoviel Kochsalz verbrauchte, als ob das Quecksilber Silber wäre.

Wenn man Dem, was ich bereits früher über die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron mitgetheilt habe, und daß namentlich diese Auflösung nach Aequivalentgewichten erfolgt, die nöthige Aufmerksamkeit gewidmet hat, so wird man erkennen, daß wir in quecksilberhaltigem Silber ein Mittel besitzen, welches sehr geeignet ist, uns eine tiefere Einsicht in diese wichtige Erscheinung zu eröffnen. Denn hier können wir die Löslichkeit des Chlorsilbers ganz nach Willkühr, durch allmälig gesteigerten Zusatz des salpetersauren Quecksilberoxyds zu salpetersaurem

Silberoxyd, vermehren, und haben nicht nöthig, mit Tropfen von Zehntelkochsalzlösung zu arbeiten, wie dies bei dem salpetersauren Natron der Fall ist, um uns über die in Wechselwirkung befindlichen Mengen Kenntniß zu verschaffen.

Der erste in dieser Richtung angestellte Versuch lieferte schon ganz überraschende Resultate. Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,108 Grm. Quecksilber in Salpetersäure gelöst und 5 CC. concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat) hinzugegeben, wodurch die Probe, selbst bei einer so großen Menge Quecksilber, sehr gut von Statten geht *).

Das bei dieser Probe befolgte Verfahren war ganz dasselbe, wie bei zwei Controlproben. Es wurde nämlich auch bei dem quecksilberhaltigen Silber die Pipette mit Normalkochsalzlösung und darauf mit noch so viel Zehntellösung versetzt, als die Controlproben erforderten. Auf diese Weise war die dem Silbergehalt entsprechende Kochsalzmenge zugesetzt worden. Die Temperatur betrug 18° C.

Hierauf wurde die quecksilberhaltige Probeflasche aus einer Bürette mit Normalkochsalzlösung versetzt, sogleich tüchtig umgeschüttelt, und zuletzt so lange Tropfen für Tropfen zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Hierzu waren 11,48 CC. Normallösung nöthig. Diese waren also ausschließlich dazu verwendet worden, auf die 108 Milligrm. Quecksilber einzuwirken.

In 11,48 CC. normaler Kochsalzlösung sind 62,2

*) Es geht hieraus hervor, daß die Schwefelsäure die eigenthümlichen Erscheinungen der Silberprobe nicht verändert; auch war Salpetersäure in beträchtlicher Menge zugegen.

Milligrm. reines Kochsalz enthalten, da 1 CC. 5,4141 Milligrm. enthält. Diese 62,2 Milligrm. Kochsalz haben auf 108 Milligrm. Quecksilber gewirkt.

Zunächst sehen wir, daß weder die drei Resultate von Gay-Lussac, noch die neun Resultate von van Beek hiermit übereinstimmen. Nach Gay-Lussac verhielten sich 6 und 5 und 20 Milligr. Quecksilber wie 5 und 4 und 8 Milligr. Silber; nach van Beek hat 1 Milligr. Quecksilber ganz dieselbe Wirkung, wie 1 Milligr. Silber. — In dem eben erwähnten Versuche verhielten sich 108 Milligr. Quecksilber wie 114,8 Milligr. Silber, indem 11,48 CC. Normallösung 114,8 Milligrm. Silber niederschlagen.

Bei einer genaueren Betrachtung der Zahlen 108 und 62,2 erkennt man sofort, daß zwischen der Menge des Quecksilbers und Kochsalzes ein Aequivalentverhältniß stattfindet; denn es verhält sich 1250 : 731 = 108 : x; demnach ist x oder die mit 108 Milligr. Quecksilber aequivalente Menge Kochsalz gleich 63,1. Die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Menge beträgt 0,9 Milligr.; ein Unterschied, womit unter diesen Umständen, zumal man überdies noch mittelst einer Bürette mit Normallösung titrirte, zufrieden sein muß.

Demnach erzeugt Kochsalz in quecksilberhaltigem Silber einen Niederschlag, wozu grade so viel Kochsalz verbraucht wird, als zur Bildung von Chlorsilber und Quecksilberchlorid (Ag Cl und Hg Cl) nöthig sein würde. Das letztere Salz ist aber löslich und keineswegs unlöslich.

Von Quecksilberchlorür kann aus zwei Ursachen keine

Rede sein. Erstens würden in diesem Falle (2500 : 731 = 108 : x) nicht 63,1 Milligr. Kochsalz, sondern nur die Hälfte, also 31,6 Milligrm., nöthig gewesen sein. Zweitens läßt sich aus dem entstandenen Niederschlage sämmtliches Quecksilber mit leichter Mühe durch Wasser auswaschen, und dieses Waschwasser enthält alsdann das Quecksilber in Form von Quecksilberchlorid, Hg Cl.

Wie ist dies nun zu verstehen, wenn also lösliches Quecksilberchlorid gebildet wurde? und wenn dieses, indem es doch auf der andern Seite so leicht aus dem Chlorsilber durch Auswaschen entfernt werden kann, zur Fällung eine aequivalente Kochsalzmenge verlangen soll?

Die Sache ist so zu verstehen. 108 Milligr. Quecksilber, in Form von salpetersaurem Quecksilberoxyd, lösen Chlorsilber im Verhältnisse der Aequivalentgewichte auf. Um dasselbe aus der Lösung niederzuschlagen, ist wiederum eine aequivalente Menge Kochsalz nöthig; und ein Aequivalent Kochsalz bildet dann gleichzeitig mit dem salpetersauren Quecksilberoxyd Quecksilberchlorid und salpetersaures Natron.

Drücken wir dies in Zahlen aus, so erhalten wir:

1 Grm. Silber und 0,108 Grm. Quecksilber erfordern zusammen 0,541 Grm. und 0,063 Grm. Kochsalz.

Daraus entstehen zuerst 1,33 Grm. Chlorsilber.

Von diesen bleiben aufgelöst 0,155 Grm., wenn anfangs 0,541 Grm. Kochsalz zugesetzt wurden.

Um diese 0,155 Grm. Chlorsilber aus ihrer Auflösung niederzuschlagen, also von den 0,175 Grm. salpetersaurem Quecksilberoxyd, $HgO.\ NO_5$ (die aus 108 Milligr. Queck-

silber entstanden sind), loszureißen, sind 0,063 Grm. Kochsalz erforderlich.

Während nun 0,155 Grm. Chlorsilber ausgeschieden werden, entstehen auf der andern Seite 0,146 Grm. Quecksilberchlorid, welches gelöst bleibt.

Dieser ganze Vorgang läßt sich einfach in folgenden Worten in der Kürze zusammenfassen: Versetzt man eine Auflösung von Quecksilber und Silber in Salpetersäure mit Kochsalz, so werden erst dann die letzten Antheile des Chlorsilbers gefällt, wenn die letzten Theilchen Quecksilber in Quecksilberchlorid übergeführt sind.

Es mögen hier noch einige Versuche erwähnt werden, um zu zeigen, daß jedesmal eine dem Quecksilber aequivalente Kochsalzmenge verbraucht wird, wenn man mit dem Zusatze desselben genau bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages fortfährt. Es wurde zweimal 1 Grm. reines Silber abgewogen und die Probe a. mit 0,30375 Grm., die Probe b. mit 0,06525 Grm. Quecksilber versetzt. Hierauf wurde in Salpetersäure gelöst und der Probe a. 24 Tropfen concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat) hinzugefügt*). Bei der Analyse selbst bediente ich mich nicht einer Pipette mit normaler und darauf mit Zehntellösung, sondern einer blos mit Normallösung gefüllten Bürette. Dies war hier vollkommen ausreichend. Außerdem wurde auch eine Normalsilberlösung, aus 10 Grm. Silber in 1 Liter bestehend, bereitet.

---

*) Mit Salpetersäure allein läßt sich die Probe ebenfalls recht gut ausführen; die Schwefelsäure gewährt keinen besondern Vortheil.

Zu Anfang setzte man zu a und b soviel Normalkochsalzlösung, als die gleichzeitig ausgeführten Controlproben verlangten, und darauf wurden a und b bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages mit Normalkochsalzlösung versetzt.

Hierzu verlangte a 32,4 CC. Normallösung
und b 7,1 „ „

Zur Probe abgewogen:		Gefunden:	Verbrauchte Kochsalzmenge:
Reines Silber 1 Grm.		1000 Silber	541,41
a Silber	1 Grm.	1000 Silber	541,41
Quecksilber	0,30375	300 Quecksilber	175,42
b Silber	1 Grm.	1000 Silber	541,41
Quecksilber	0,06525	65,8 Quecksilber	38,44.

Man sieht, daß die gefundenen Kochsalzmengen genau die zur Bildung von Chlorsilber, Ag Cl, und Quecksilberchlorid, Hg Cl, erforderlichen Quantitäten ausdrücken. Hierüber ist also kein Zweifel mehr; das Quecksilber wird, ebenso gut wie das Silber, durch aequivalente Mengen Kochsalz ausgedrückt.

Was war nun bei dem Zurücktitriren mit Silber zu erwarten? Dieses geschah mit einer Normalsilberlösung, wovon 1 CC. 10 Milligr. Silber enthielt.

Ich verwendete dazu die Probe b, welche 0,06525 Quecksilber enthielt.

Anfangs entstand ein reichlicher Niederschlag, der jedoch allmälig wieder verschwand, sobald ein Tropfen Normalsilberlösung eine sich alsbald wieder auflösende Fällung ver-

ursachte. Es konnten zwar auf diese Weise die Grenzen eines bleibenden Niederschlages nicht wahrgenommen werden *), dagegen suchte ich sorgfältig durch tropfenweisen Zusatz die Grenzen des jedesmal verschwindenden Niederschlages auf.

Zur Erreichung dieses Punktes waren 23,2 CC. normale Silberlösung, d. i. 232 Milligr. Silber erforderlich, welche 200 Milligr. Quecksilber entsprechen, also dreimal soviel, als die vorhandene Menge Quecksilber beträgt (65,3 . 3 = 195,75).

Hieraus glaube ich zu dem Schlusse berechtigt zu sein, daß eine aus 1 Aeq. salpetersaurem Quecksilberoxyd, $HgO.\ NO_5$, 1 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd, $AgO.\ NO_5$ und 1 Aeq. Chlorsilber, $AgCl$, oder, wenn man will, aus 1 Aeq. Quecksilberchlorid, $HgCl$, und 2 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd, $2\ AgO.\ NO_5$ (sicherlich hier mit salpetersaurem Natron verbunden) bestehende Verbindung gebildet wurde.

Eine genauere Untersuchung über den wechselseitigen Niederschlag bei quecksilberhaltigem Silber scheint noch wichtigere Resultate zu versprechen, als bei der gewöhnlichen Silberprobe. Da jedoch die Sache für die Probe selbst nicht von Wichtigkeit ist, so habe ich mich bis jetzt noch nicht genauer damit befaßt. Zu dem vorliegenden Zwecke war es hinreichend, zu untersuchen, ob zwischen Quecksilber und

*) Soviel hat sich indessen gezeigt, daß weit unterhalb 7,1 CC. Normalsilberlösung der Niederschlag schon aufgelöst wurde, demnach bei einer geringeren Menge, als der Kochsalzmenge entspricht, welche zu dem in Lösung befindlichen Quecksilber erforderlich gewesen war.

Kochsalz ein Aequivalentverhältniß stattfindet. Daß dem wirklich so ist, haben wir gesehen. Hat man Quecksilber und Silber zusammen, und kennt man die Menge des einen von beiden Metallen, so läßt sich die Menge des andern durch die Probe finden.

Noch eine Bemerkung möge man mir in Betreff der Probe quecksilberhaltigen Silbers gestatten. Es fragt sich nämlich, wie es sich hier mit dem Einflusse der Temperatur verhält. Wir haben gesehen, daß salpetersaures Natron bei höherer Temperatur eine größere Menge Chlorsilber, als bei niederer Temperatur, auflöst. Wenn also nun hier zur Erreichung der Grenze des Niederschlages eine dem vorhandenen Quecksilber aequivalente Kochsalzmenge verbraucht wird, so müßte demnach die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Quecksilberoxyd bei allen Temperaturen gleich groß sein. Das ist aber nicht der Fall (S. 196), und daher wäre auch Dasjenige, was ich darüber mitgetheilt habe, falsch.

Diese Schwierigkeit ist indessen sehr bald gelöst. Bei der gewöhnlichen Silberprobe hat man einen Ueberschuß von salpetersaurem Natron; die Temperatur ist hierbei mit ein Factor für den Grad der Löslichkeit. Enthält nun die Probe einen Ueberschuß von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so hat auch in diesem Falle die Temperatur ihren Einfluß auf den Grad der Löslichkeit. Wenn man indessen bei der Probe des quecksilberhaltigen Silbers Kochsalz bis zur Grenze eines Niederschlages zugesetzt hat, so ist kein salpetersaures Quecksilberoxyd mehr vorhanden, sondern Alles in Quecksilberchlorid verwandelt.

In dem Quecksilberchlorid ist aber das Chlorsilber nur sehr wenig löslich (S. 27).

Zuletzt ist noch die Frage zu beantworten, ob man nach der dritten Methode, also auf dem neutralen Punkte, ebenso wie nach der ersten Methode, wenn man mit Kochsalz bis zur Grenze eines Niederschlages titrirt, den Feingehalt des quecksilberhaltigen Silbers um ebenso viel zu hoch findet, und ob man demnach bei Anwendung dieser beiden Methoden auch ebenso viel mehr Kochsalz nöthig hat, als das Silber für sich allein verlangt.

Die Antwort hierauf ist bereits gegeben: nämlich auf den sogenannten neutralen Punkt kann man in diesem Falle nicht titriren, es sei denn, daß man mit sehr kleinen Mengen Quecksilber arbeitet, da letzteres, wegen der nur geringen Differenz der Aequivalentgewichte des Quecksilbers und Silbers von $^1/_{13}$, das wahre Ergebniß ungenau macht, wie dies bei den Proben von Gay-Lussac und van Beek der Fall ist (S. 183—187).

Gay-Lussac fand 6 und 5 Milligrm. Quecksilber gleich 5 und 4 Milligr. Silber und 20 Milligr. Quecksilber gleich 8 Milligr. Silber. Nach der ersten und zweiten Methode hätte er, nach genauer Berechnung und bei sorgfältigem Arbeiten, 6 Grm. Quecksilber = 6,5 Grm. Silber; 5 Quecksilber = 5,4 Silber und 20 Quecksilber = 21,6 Silber finden müssen.

Die dritte Methode liefert hierbei so complicirte Resultate, daß nur eine genaue Untersuchung das nöthige Licht darüber verbreiten kann. Und wie könnte man einen Niederschlag als Anhaltspunkt wählen, der zum Theile bleibt,

zum Theile verschwindet, wie es bei quecksilberhaltigem Silber weit ober- und unterhalb des neutralen Punktes der Fall ist?

Die Resultate von van Beek scheinen nach der ersten Methode erhalten zu sein, also durch Fällen mit Kochsalz bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages. Nach der dritten Methode wäre eine solche Uebereinstimmung unmöglich gewesen; eine Uebereinstimmung, die jedoch nur eingebildet ist, und außerdem hier zu dem Irrthume verleiten könnte, als ob 1350 = 1250 wäre.

Bei meinen drei Proben mit einer Bürette verhielten sich 108 Milligr. Quecksilber wie 114,8 Milligr. Silber

303,75 „	„ „	324	„ „
65,25 „	„ „	71	„ „

Die Proben van Beek's beweisen daher, daß mit zu kleinen Mengen gearbeitet wurde, als daß man die Wahrheit hätte erreichen können.

Noch ein Wort über meine Versuche, um zu prüfen, ob die dritte Methode beim Probiren von quecksilberhaltigem Silber anwendbar ist.

Zu der Probe mit 0,108 Quecksilber (S. 202), welche 11,48 CC. Normalkochsalzlösung verlangt hatte, um das Quecksilber zu zersetzen, wurden 5,74 CC., also die Hälfte jener Menge, an Normalsilberlösung hinzugesetzt. Nach dem Schütteln und Absetzenlassen des Niederschlages wurde die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile getheilt, worauf Kochsalz und Silber in jeder der beiden Hälften einen Niederschlag erzeugten. Wegen der wesentlichen Verschiedenheit beider war jedoch eine Vergleichung unter einander nicht

möglich. Der durch Silberlösung bewirkte Niederschlag war grau und bestand aus sehr kleinen Krystallen, welche, bei sehr starker Vergrößerung betrachtet, Octaëder zu sein schienen. Eine genaue Bestimmung war nicht möglich *).

Hierauf wurden nochmals 5,74 CC. Normalsilberlösung zugesetzt, so daß nun alles Kochsalz, welches zur Sättigung des Quecksilbers gedient hatte, wieder durch Silberlösung neutralisirt war. Nach dem Umschütteln wurde die Flüssigkeit in zwei Theile getheilt, worauf Kochsalz- und Silberlösung wiederum Niederschläge erzeugten, welche ebenso wenig ein Vergleichen mit einander gestatteten, da der erstere eine weiße, der andere eine graue Farbe besaß. Der Silberniederschlag war jedoch in diesem Falle viel unbedeutender und löste sich theilweise wieder auf, grade wie S. 206 bereits erwähnt ist.

Wo daher der neutrale Punkt bei quecksilberhaltigem Silber liegt, konnte ich nicht ermitteln. Soviel kann ich indessen aus meinen Wahrnehmungen schließen, daß die dritte Methode, bei größeren Mengen von Quecksilber, ohne

---

*) Ich habe auf diese Verschiedenheit bereits in der Note S. 40 aufmerksam gemacht. Lassen wir es auch dahingestellt sein, ob die Krystalle wirklich Octaëder sind, so ist doch sicher, daß man das Chlorsilber nicht im flockigen, sondern krystallisirten Zustande erhält, wenn man das in Lösung befindliche Chlorsilber, von welchem früher die Rede war, durch salpetersaures Silberoxyd aus der Lösung niederschlägt. Bei einer gewöhnlichen Silberprobe erhält man nur wenig, bei 15 bis 17° C. etwa höchstens 1,33 Milligr. davon. Wenn man aber Quecksilber und Silber gemeinschaftlich auflöst, mit Kochsalz bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages fällt, und nun mit Silberlösung zurücktitrirt, so kann man dasselbe in beliebiger Menge erhalten, wenn man nur die Mengen des Quecksilbers und Silbers danach einrichtet.

über die Lage des neutralen Punktes genaue Kenntniß zu haben, nur fehlerhafte Resultate liefern kann.

Im Vorbeigehen will ich auf die Existenz eines Doppelsalzes von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxyd = $AgO. NO_5 + HgO. NO_5$ aufmerksam machen. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser, ohne durch dasselbe zersetzt zu werden, und krystallisirt in Prismen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dieses Salz es ist, welches auf dem neutralen Punkte dem Kochsalze widersteht und oberhalb desselben eine größere Menge Kochsalz zu seiner Zersetzung resp. zur Ausscheidung des Silbers erfordert. Denn die Flüssigkeit enthält im Augenblick, wo der neutrale Punkt erreicht ist,

$$\left.\begin{matrix} HgO. NO_5 \\ AgO. NO_5 \end{matrix}\right\} \text{zu einer chemischen Verbindung vereinigt.}$$

$Na Cl$

$NaO. NO_5$.

Dieses Doppelsalz von salpetersaurem Quecksilberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd ist von Berzelius angeführt (Lehrbuch 1845, Bd. 3. S. 930).

v. Bonsdorff (Ann. de chim. et de phys. T. 44, p. 189 u. 244, 1830) hat eine Reihe sehr wichtiger Untersuchungen über Doppelchlorüre und namentlich auch über solche, die für unsern Gegenstand von Interesse sind, mitgetheilt. Er bemerkt, daß eine Lösung von Quecksilberchlorid Lackmusflüssigkeit röthet, daß aber die rothe Farbe augenblicklich verschwindet, wenn man eine Lösung von Kochsalz, Chlorkalium, Chlorbaryum, Manganchlorür, sowie noch anderer Chlormetalle zusetzt.

Zur Darstellung der Verbindung Quecksilberchlorid-Chlornatrium versetzt er eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kochsalzlösung mit gepulvertem Quecksilberchlorid, läßt beide so lange mit einander in Berührung, bis Nichts mehr aufgelöst wird, filtrirt hierauf und läßt das Filtrat unter einer Glocke über Schwefelsäure verdunsten. Er erhielt kleine nadelförmige Krystalle, in Form von unregelmäßigen sechsseitigen Säulen, welche nach der Formel: $NaCl + 2\,HgCl + 4\,aq.$ zusammengesetzt waren. — Es gelang ihm nicht, mehr als Eine Verbindung der beiden Chlorüre zu erhalten. Chlorkalium bildet deren drei mit Quecksilberchlorid: $KCl + 4\,HgCl + 4\,aq.$ — $KCl + 2\,HgCl + 2\,aq.$ — $KCl + HgCl + aq.$

Ein anderes von v. Bonsdorff dargestelltes Salz verdient hier ebenfalls erwähnt zu werden. Es ist dies eine Verbindung von drei Chlorüren, aus Chlorkalium, Quecksilberchlorid und Kupferchlorid bestehend: $3\,(KCl + HgCl) + Cu\,Cl + HO$. Man erhält dasselbe durch Auflösen von 1 Thl. Chlorkalium, ½ Thl. Kupferchlorid und 2 Thln. Quecksilberchlorid. Das Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in Prismen (Berzelius, Jahresb. Bd. 15, S. 171).

Außer dem salpetersauren Natron haben wir in der auf dem neutralen Punkte befindlichen Flüssigkeit der Silber-Quecksilberprobe angenommen:

$$HgO.\,NO_5$$
$$AgO.\,NO_5$$
$$Na\,Cl.$$

Nehmen wir auf 2 Aequivalente der ersten 1 Aeq. der zweiten und 4 Aeq. der letzten Verbindung an, so haben wir, nur in anderer Form, ganz dasselbe, was wir vorhin besprochen haben, mit Weglassung des salpetersauren Natrons, nämlich:

$$\text{Ag Cl (Chlorsilber)}$$
$$\underbrace{\text{Na Cl}}_{\text{Kochsalz.}} + \underbrace{2\ \text{Hg Cl.}}_{\text{Quecksilberchlorid.}}$$

Diese letzte Verbindung ist bekannt und bildet ein Lösungsmittel für Chlorsilber.

Es wird Quecksilber mit dem Silber niedergeschlagen.

Ein zweiter Theil der Erscheinung, den ich bisher im Allgemeinen noch nicht in die Erklärung aufgenommen habe (S. 194), ist im Folgenden enthalten. Das zuerst aus einer quecksilberhaltigen Silberlösung niedergeschlagene Chlorsilber enthält etwas Quecksilber. — Gay-Lussac gelang es, durch allmäliges Fällen des Silbers (S. 182) sämmtliches Quecksilber mit dem Chlorsilber niederzuschlagen, wenn die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Quecksilbers gering war, und z. B. auf 1 Grm. Silber ½ Milligrm. betrug. Viel Quecksilber kann auf diese Weise unmöglich an dem Chlorsilber haften; denn bei Anwesenheit einer größeren Menge Quecksilbers bleibt die ganze Masse gelöst.

Diese eigenthümliche Erscheinung, weit entfernt, mit dem bereits Besprochenen im Widerspruche zu stehen, beruht vielmehr auf einer ganz anderen Ursache, als die zuerst be-

sprochene Erscheinung. Was wir jetzt weiter behandeln wollen, würde nicht den geringsten Einfluß auf die Kochsalzmenge haben, wenn diese Erscheinung für sich allein auftreten würde.

Es mag vielleicht auffallend erscheinen, daß Rose (Anal. Chemie, Bd. 2, S. 213) und Fresenius (Qual. Anal. 1847, S. 261) des Anhängens von Quecksilbersalzen an Chlorsilber mit keinem Worte erwähnen. Beide stimmen darin überein, daß aus den Auflösungen des salpetersauren Silberoxyds und salpetersauren Quecksilberoxyds das Silber durch Chlorwasserstoffsäure vollständig abgeschieden wird, während das Quecksilber in Lösung bleibt.

Wie ist dies nun mit dem Resultate Gay-Lussac's in Einklang zu bringen?

Ein einfacher Versuch wird die Sache entscheiden können. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde mit Kochsalz niedergeschlagen, hierauf etwas salpetersaures Quecksilberoxyd zugesetzt und die Masse tüchtig gemengt. Die eine Hälfte des Gefäßinhaltes wurde so aufbewahrt, die andere Hälfte auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Nachdem beide an demselben Orte und zu gleicher Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wurden, färbte sich der erstere Niederschlag nicht, während dagegen der andere seine Farbe schnell veränderte.

Derselbe Versuch wurde wiederholt, indem diesmal die beiden Hälften auf zwei Filtra gebracht wurden. Die eine wurde im zerstreuten Tageslichte, die andere gar nicht ausgewaschen. Als man beide gleichzeitig der Einwirkung des

vollen Tageslichtes aussetzte, färbte sich die ausgewaschene Hälfte augenblicklich, während die andere weiß blieb.

Daher haben sowohl Gay-Lussac, als auch Rose und Fresenius Recht.

Wir haben es demnach in diesem Falle nicht mit einem chemischen Vorgange, sondern mit einer Flächenanziehung zu thun, welche durch das Auswaschen aufgehoben wird. Mehr läßt sich darüber nicht sagen. Denkt doch vielleicht noch Jemand an ein gleichzeitiges Niederschlagen von Quecksilberchlorür, so braucht er den Niederschlag nur auszuwaschen und dann der Einwirkung des Lichtes auszusetzen.

Und daß es bei dem Versuche Gay-Lussac's (S. 182) salpetersaures Quecksilberoxyd und nicht Quecksilberchlorid ist, welches vermöge der Flächenanziehung dem Chlorsilber anhaftet, liegt außer allem Zweifel; denn so lange eine Flüssigkeit Silber im Ueberschusse enthält, kann Quecksilberchlorid Chlorsilber niederschlagen. Berzelius (Lehrbuch 1845, Bd. 3, S. 896) bereitet sogar auf diese Weise neutrales salpetersaures Quecksilberoxyd, nämlich durch Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit Quecksilberchlorid.

Die zuletzt besprochene Erscheinung gehört daher nicht in das Gebiet der Chemie, sondern steht außerhalb der Grenzen der chemischen Thätigkeit.

Es giebt Beispiele von solcher Flächenanziehung in Menge. Ich will gar nicht einmal von der Schwierigkeit reden, womit man beim Auswaschen gelatinöser Körper, wie Thonerde und Eisenoxydhydrat, zu kämpfen hat, sondern nur die allbekannte Thatsache anführen, mit welcher

Hartnäckigkeit der schwefelsaure Baryt den salpetersauren Baryt selbst nach tüchtigem Auswaschen zurückhält. — Kocht man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Zinkoxyd mit Kali, so bleibt, trotz der Leichtlöslichkeit des Zinkoxyds in Kalihydrat, doch mit dem niedergeschlagenen Kupferoxyde immer noch etwas Zinkoxyd gemengt. Wenn man aus einer Lösung von Silber und Zink in Salpetersäure durch Kochsalz Chlorsilber niederschlägt, so hält dieser Niederschlag mit Hartnäckigkeit etwas salpetersaures Zinkoxyd zurück. Das Chlorsilber zieht in Folge seiner flockigen Beschaffenheit viele Körper, sowohl im gelösten als auch fein vertheilten Zustande an.

Es war nun noch ein Punkt zu erledigen, nämlich die Frage, ob essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniumoxyd, welche den nachtheiligen Einfluß des Quecksilbers ausgleichen, auch in bemerkbarem Grade lösend auf Chlorsilber einwirken, und auf diese Weise das Lösungsvermögen des salpetersauren Natrons unterstützen.

Wenn dies der Fall wäre, so hätte man die Ungenauigkeit blos vermindert, nicht aber aufgehoben.

Zu dem Zwecke löste ich 1 Grm. Silber und 0,1 Quecksilber in Salpetersäure, vermischte die Lösung mit 10 Grm. reinem essigsauren Natron und bewerkstelligte die Silberprobe in gewöhnlicher Weise. Sie ergab 999,75 Silber, während die Controle 1000 ergab.

Bei einer andern Probe mit 1 Grm. reinem Silber und 0,1 Quecksilber, welche mit 10 CC. kaustischem Ammoniak und 15 CC. concentrirter Essigsäure (letztere war im

Ueberschusse zugegen) versetzt war, lieferte 999,75, die Controle ergab 1000.

Die Differenz muß der Schwierigkeit zugeschrieben werden, womit man bei der Beobachtung zu kämpfen hat. Der Natur der Sache nach müßte man sogar etwas mehr als 1000 finden, wenn essigsaure Salze zugesetzt worden sind. Das essigsaure Natron und Ammoniumoxyd werden allerdings bei dem Probiren quecksilberhaltigen Silbers mit Vortheil verwendet, allein man darf nicht erwarten, daß man bei solchen Quantitäten, wie ich sie angewandt habe, eine klare Flüssigkeit erhält. Besonders unangenehm ist es, daß sie beim Umschütteln aufschäumt, und daß mit dem Schaume eine beträchtliche Quantität Chlorsilber jedesmal an die Oberfläche geschleudert wird. Indessen kann man die Probe ganz wohl beendigen, freilich nicht mit der äußersten Genauigkeit. Bei Anwendung von essigsaurem Natron wird die Flüssigkeit heller, als bei Anwendung von essigsaurem Ammoniumoxyd mit einem Ueberschusse von Essigsäure.

Elftes Kapitel.

Aequivalentgewicht des Silbers und Kochsalzes.

Den in diesem Werke überall gebrauchten Aequivalentgewichten liegen folgende Zahlen zu Grunde: Silber = 1349,66; Chlor = 443,28; Natrium = 287,44. Hiernach verlangen also 1349,66 Silber 443,28 + 287,44 = 730,72 Kochsalz, und demnach erfordert 1 Grm. Silber

0,54141 Kochsalz zur Sättigung nach dem Verhältnisse der Aequivalente.

Es sei mir gestattet, diese Zahlen auf maaßanalytischem Wege einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, denn dieselben sind, mit Ausnahme der Versuche von Pelouze, auf anderem Wege gefunden worden. Da wir indessen bei der Maaßanalyse immer auf der Gewichtsanalyse fußen, und da uns diese als Ausgangspunkt dient, so war es nicht nothwendig, und zur Vermeidung von Fehlern nicht einmal vortheilhaft, die Titrirmethode ausschließlich einzuhalten. Es war vielmehr besser, Silber abzuwägen, in Salpetersäure aufzulösen, 100 CC. reines Wasser, hierauf eine abgewogene Menge reines Kochsalz hinzuzufügen und mit Zehntelkochsalzlösung fertig zu titriren.

Mohr (l. c. S. 40) giebt an, daß er durch Abwägen von 1 Grm. reinem Silber und Zusatz von 100 CC. einer Lösung, welche im Liter 5,414 Grm. Kochsalz enthielt, vollständige Neutralisation beobachtet habe: „Ich habe öfters die Probe gemacht, daß aus reinen Stoffen in dieser Art bereitete Flüssigkeiten vollkommen richtig waren; daß 100 CC. dieser Kochsalzlösung die Lösung von 1 Grm. Feinsilber so ausfällten, daß die abgeklärte Flüssigkeit, in zwei Theile getheilt, weder mit Silberlösung noch mit Kochsalzlösung eine Trübung verursachten".

Zwei bemerkenswerthe Umstände sind es, die uns hierbei besonders auffallen: daß Mohr nämlich in der angeführten Stelle des Einflusses der Temperatur mit keinem Worte erwähnt, und daß er zweitens auch keinen Niederschlag beobachtet hat. Hätte er wirklich den neutralen Punkt

erreicht gehabt, so mußte er in jeder Hälfte der Flüssigkeit einen deutlichen Niederschlag entstehen sehen; war aber der neutrale Punkt nicht erreicht, so hätte er entweder mit Kochsalz oder mit Silberlösung einen Niederschlag wahrnehmen müssen.

Pelouze (Comptes Rendus, T. 20, p. 1047) hat auf diese Weise mit Chlornatrium eine Reihe von Versuchen angestellt. Er löste 2 bis 6 Grm. reines Silber in Salpetersäure auf, und verdünnte die Lösung mit 100 bis 150 Grm. Wasser. Hierauf setzte er eine abgewogene Menge von Chlornatrium hinzu, sodaß letzteres in geringem Ueberschusse zugegen war, und titrirte mit einer Zehntelsilberlösung bis zur Grenze.

Auf diese Weise erhielt er für 1 Grm. Silber:

$$\left.\begin{array}{r}0{,}54158\\0{,}54125\\0{,}54139\end{array}\right\}\text{Kochsalz.}$$

Im Mittel 0,54141.

Von der Art und Weise, wie er sein Silber im reinen Zustande erhielt, spricht er nicht, sondern er nennt es »de l'argent parfaitement pur«. Das Kochsalz hatte er erhalten: a durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mittelst Chlorbaryum; b durch Zerlegung von kohlensaurem Natron mittelst Chlorwasserstoffsäure; c sehr reines Steinsalz. — Das Kochsalz war entweder bei 200 ° C. getrocknet, oder geschmolzen.

Nimmt er mit Marignac das Aequivalentgewicht des Silbers zu 1349,01 und das des Chlors zu 443,20 an, so ist das Aequivalentgewicht des Natriums nach seinen

Versuchen 287,17, und das des Kochsalzes 730,37. — Ich lasse nun meine eigenen Versuche folgen.

Den Ausgangspunkt derselben bildet chemisch reines Silber, welches nach der ausführlicher beschriebenen Methode durch Schmelzen von Chlorsilber mit kohlensaurem Natron bereitet, und worin keine Spur irgend eines fremden Metalles zu entdecken war. Hiervon wurde zweimal 1 Grm. abgewogen und in einer Probirflasche jede Portion in 5 CC. Salpetersäure aufgelöst.

Ferner wurden 0,54 Grm. lange Zeit bei 300° C. getrocknetes, reines, farbloses und wasserhelles Steinsalz, worin keine Spur fremder Bestandtheile entdeckt werden konnte, in 100 CC. reinem Wasser gelöst, und zu der Silberlösung gegeben. Die Probirflasche wurde umgeschüttelt und hierauf mittelst Tropfen der Zehntellösung fertig titrirt. Bei der ersten Probe betrug die Temperatur 20° C., bei der zweiten 18°,5 C. Die Zehntelkochsalzlösung war gleichfalls aus reinem Kochsalz bereitet, und enthielt 5,4141 Grm. im Liter, sodaß 1 CC. 20 Tropfen enthielt und jeder Tropfen = $^1/_{20}$ Milligr. war. Eine Silberlösung hatte die gleiche Stärke. Die erste Probe war mit einem andern Stück Steinsalz als die zweite ausgeführt.

0,54 Grm. Kochsalz wurden nur zugesetzt, um mit Zehntelkochsalzlösung bis zu Ende titriren zu können. Der Voraussetzung nach fehlten noch 0,00141 Kochsalz bis zur Erreichung des neutralen Punktes (S. 46).

Um diesen Punkt leicht und genau zu treffen, wurde Zehntelkochsalzlösung genau bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zugesetzt. Hierauf wurde mit Zehntelsilber-

lösung zurücktitrirt, wovon, wenn genau gearbeitet worden war, bei der herrschenden Temperatur für die erste Probe 24, für die zweite 23 Tropfen erforderlich waren, um genau wieder an der bekannten Grenze anzukommen.

Die beiden Proben a und b ergaben:

I.	a	Tropfen Zehntelkochsalzlösung	92
	b	„ „	90
II.	a	Tropfen Zehntelsilberlösung	24
	b	„ „	23

Demnach a I. minus der Hälfte von II. = 80 Tropfen.
b I. „ „ „ „ II. = 78,5 „

20 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung = 1 CC. enthalten $0,^{mgr}54141$ Kochsalz; daher jeder Tropfen $0,^{mgr}02707$; demnach kommen, unter Hinzufügung der abgewogenen Menge von 0,54 Grm. Kochsalz, auf

a 0,54217 Grm. Kochsalz.
b 0,54213 „ „

Diese Resultate zeigen eine vollständig ausreichende Uebereinstimmung; allein sie weichen von denen von Pelouze, sowie von Andern ab. Und diese Abweichung ist von genugsamer Bedeutung.

Die Probe wurde mit reinem, bei 300° C. getrocknetem, aus chemisch reiner Soda und reiner Chlorwasserstoffsäure bereitetem Kochsalze wiederholt. Auch hier wurde 1 Grm. reines Silber in Arbeit genommen, die Lösung desselben mit 0,54 Grm. Kochsalz in 100 CC. Wasser versetzt, hierauf mit Zehntelkochsalzlösung bis an die Grenze eines sichtbaren Niederschlages vorwärts und dann mit Zehntelsilber-

lösung rückwärts titrirt, bis die bezeichnete Grenze wieder erreicht war. Das Ergebniß war bei 17°,5 C.:

I. Tropfen Zehntelkochsalzlösung 98
II. „ Zehntelsilberlösung 22,
daher I. minus der Hälfte von II. = 87.

Nach dieser Probe finden wir, wenn der neutrale Punkt, und das ist der eigentlich chemische Punkt, erreicht ist, auf 1 Grm. Silber:

0,542355 Kochsalz,

also 0,00016 Grm. mehr, als das Steinsalz ergeben hatte.

Das Mittel aus meinen drei Versuchen ist:

0,542215.

Lassen sich nun die Resultate von Pelouze hiermit in Uebereinstimmung bringen? Er fand im Mittel:

0,54141.

Zwar nicht vollständig; allein sie nähern sich doch einander. Dies wird sich namentlich bei einer genaueren Betrachtung der Art und Weise, wie Pelouze gearbeitet hat, zeigen. Er wägt z. B. 1 Grm. reines Silber ab, löst in Salpetersäure auf, setzt dazu Wasser und z. B. 0,544 Kochsalz und titrirt nun mit Silber zurück, nicht bis auf den neutralen Punkt, sondern bis an die Niederschlagsgrenze. Von der verbrauchten Menge Silberlösung zieht er die damit correspondirende Kochsalzmenge ab und sagt alsdann, das noch übrig bleibende Kochsalz sei mit 1 Grm. Silber äquivalent. Dies ist jedoch unrichtig; denn Alles, was zwischen dem neutralen Punkte und der Niederschlagsgrenze liegt, zieht er zuviel ab (S. 109).

Betrug die Temperatur bei seiner Probe 20 ° C., so wird dieses „zuviel" durch 0,6 Milligr. Silber oder 0,325 Milligr. Kochsalz ausgedrückt. Hierdurch erleiden seine Resultate eine Modification, und verwandeln sich, wenn man sie auf den wahren chemisch neutralen Punkt bezieht, in 0,54141 + 0,000325 = 0,541735.

Will man die Pelouze'sche Zahl als die richtige gelten lassen, so muß man dieselbe, da er seine Probe bei 20 ° C. genommen hat, in 0,541735 verwandeln; denn diese drückt alsdann nach seinem Versuche den richtigen Werth aus, indem sie sich auf den chemisch neutralen Punkt bezieht.

Ich fürchte jedoch, daß Pelouze nach seiner Methode mit der Silberlösung die Grenze überschritten und daher zuviel Kochsalz abgezogen hat, und halte dafür, daß die Zahl für das Kochsalz etwas höher ist.

Ein Ueberschreiten ist sehr leicht möglich. Denn wenn Pelouze bei 20 ° C. gearbeitet hat, dann ist sein Resultat, bezogen auf den neutralen Punkt, in Vergleich zu dem Mittel aus meinen drei Proben:

		Differenz.
Pelouze	0,541735	0,00048
Mulder	0,542215	oder $^{1}/_{1100}$.

Ich hatte indessen keinen Grund, im Verlaufe dieses Buches eine andere Zahl, als 0,54141 zu gebrauchen; allein richtig ist dieselbe nicht. Ich bemerke hierbei, daß man bei der Silberprobe zur Bereitung der Normallösung in Zukunft wohl thun wird, für 1 Grm. Silber 0,542 reines Kochsalz abzuwägen. Allein ich wollte die bereits vorhandenen Aequivalentzahlen des Silbers und Kochsalzes

nicht noch durch eine neue Zahl vermehren. Die Chemie gewinnt bei diesen fortwährenden Veränderungen, welche nur kleine Mengen betreffen, Nichts, wenn sie nicht grade auf ein neues Gesetz hinführen. Und dazu ist innerhalb der Aequivalentgewichte noch keine Aussicht.

Pelouze fand auf dieselbe Weise, mit Zugrundelegung der Zahlen 443,20 für das Chlor, und 1349,01 für das Silber, für

		Levol.	Marignac.
Chlorkalium	932,50	932,49	932,34.
Chlor . . .	443,20		
Kalium. .	489,30.		

Das Chlorkalium von Pelouze war durch Erhitzen von chlorsaurem Kali, Krystallisiren und Trocknen, unter denselben Bedingungen, wie das Kochsalz, dargestellt.

Levol hat dasselbe Verfahren wie Pelouze eingeschlagen.

100 Silber schlugen nieder 49,556 Chlorammonium.
49,517 „

Hieraus folgt für die Menge

des Stickstoffes . . . . 175,58 und 174,78
im Mittel . . . . 175,08.

Chlorbaryum, bei 200° C. getrocknet, oder in einer Röhre über der Lampe bei einer unter der Glühhitze bleibenden Temperatur erhitzt:

Chlorbaryum	1301,14	Baryum	857,94
	1301,14		857,94
	1301,36		858,16.

Chlorstrontium, ebenfalls bei 200° C. getrocknet, oder in einer Röhre über der Lampe erhitzt:

Chlorstrontium	991,32	Strontium	548,12
	991,12		547,92.

Die beiden letzten Salze waren wiederholt umkrystallisirt.

Pelouze hat außerdem noch Chlorverbindungen von Silicium, Phosphor und Arsen auf dieselbe Weise untersucht. Ich übergehe dieselben (siehe Comptes Rendus, T. 20, p. 1052 ff.).

Diese sämmtlichen Proben von Pelouze sind mit der besprochenen Abweichung behaftet, daß er mit Zehntelsilberlösung zurücktitrirt und deshalb den neutralen Punkt nicht erreicht hat. Er fand vielmehr, je nach dem Grade der Löslichkeit des Chlorsilbers in den Nitraten von Kali, Ammoniumoxyd, Baryt und Strontian, den Silbergehalt, in Vergleich mit der angewandten Menge der Chlormetalle, zu hoch.

Wie wichtig diese Sache auch ist, so ist doch hier nicht der Ort zu einer ausführlicheren Behandlung derselben. Zur Erläuterung für das Probiren des Silbers muß ich jedoch noch folgende Untersuchung mittheilen.

Eine gewöhnliche Silberprobe wurde mit verschiedenen salpetersauren Salzen versetzt. Daß sich in 100 CC. Wasser und 0,787 Grm. salpetersaurem Natron, bei 15—17° C., 1,33 Milligr. Chlorsilber auflösen, ist bekannt (S. 53).

Wurden nun andere Nitrate von Alkalien und alkalischen Erden in bekannten Mengen der Silberprobe beigefügt, und die Resultate mit den bei Anwendung von bloßem Kochsalze erhaltenen verglichen, so konnte man daraus den

lösenden Einfluß der zugesetzten salpetersauren Salze kennen lernen. Natürlich muß man stets von derselben Temperatur ausgehen. Und wenn man auch freilich hieraus den Einfluß, welchen z. B. salpetersaures Kali allein ausübt, nicht ermitteln kann, da die Flüssigkeit auch stets gleichzeitig salpetersaures Natron enthält, so kann man aus solchen Versuchen doch immerhin Etwas lernen.

Ich habe mich auf Untersuchung des Einflusses von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natron und salpetersaurer Magnesia beschränkt.

Bei diesen Proben, denen jedesmal 1 Grm. reines Silber zu Grunde liegt, wurde ganz nach der gewöhnlichen Weise verfahren, und die salpetersauren Salze vor der Normallösung zugesetzt. Die Menge des zugesetzten salpetersauren Salzes betrug jedesmal 2 Grm.; die Temperatur 18 °,5 C. Nachdem mit Kochsalz aufwärts und mit Silber zurücktitrirt war bis auf den neutralen Punkt, erhielt ich folgende Resultate:

	Mit Kochsalz bis zur Grenze.	Unterh. d. neutr. Punktes u. daher v. d. ersten Reihe abzuziehen.
a Gewöhnliche Silberprobe	1000	0,575 Milligr.
b dito mit 2 Grm. salpeters. Natron	1000,4	nicht bestimmt (s. S. 49).
c „ „ „ „ Kali	999,9	0,525 Milligr.
d „ „ „ „ Magnesia	999,7	0,4 „

Es folgt also hieraus, daß salpetersaures Kali, vor Allem aber salpetersaure Magnesia die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron nicht nur nicht vergrößern, sondern dieselbe selbst noch etwas zu vermindern scheinen.

Diese Verschiedenheit muß bei Aequivalentgewichtsbestimmungen durch Maaßanalyse wohl beachtet werden.

Der Leser wird aus dem S. 107 Mitgetheilten folgern, daß ungeachtet in den drei letzten Proben a, c, d der Silbergehalt auf den neutralen Punkt berechnet ist, sich derselbe stellen wird für:

a	999,425	und bezogen auf die Controle					=	1000
c	999,375	„	„	„	„	„	„	999,95
d	999,30	„	„	„	„	„	„	999,88 *).

Mag man von irgend einem beliebigen Chlormetalle ausgehen, so ist der neutrale Punkt der einzige, welcher chemische Wahrheit ausdrückt.

---

*) Die Differenzen sind, wie man sieht, Fehler der Analyse und nicht eine Folge der Einwirkung der salpetersauren Salze. Der neutrale Punkt st ganz u nabhängig davon.

Zweiter Abschnitt.

Die Methode.

Erstes Kapitel.

Die Apparate.

Das Verfahren, das Silber auf maaßanalytischem Wege zu bestimmen, gehört zu den wenigen ausgezeichneten Methoden, deren praktische Anwendung in der That Nichts zu wünschen übrig läßt. Es läßt sich bis jetzt nicht absehen, daß man jemals von dem Principe, worauf dieselbe beruht, irgendwie wird abweichen können, und was den dazu erforderlichen Apparat betrifft, so läßt derselbe, mit Ausnahme der Waage, eine Einfachheit zu, wie sie fast bei keiner Untersuchung möglich ist, oder gar darin übertroffen wird. — Dem Chemiker bietet das Probiren des Silbers auf nassem Wege eine Quelle reicher Belehrung; ich wenigstens bedaure, diese Methode nicht schon viel früher genauer studirt zu haben.

Die folgenden Kapitel betrachte man blos von rein praktischem Gesichtspunkte aus. Ich habe mich nach Kräften bemüht, Alles so zu beschreiben, wie es in der Praxis vorkommt.

Die Waagen. Es wird jetzt nicht mehr gefragt, welche Genauigkeit man bei dem Probiren des Silbers verlangt, sondern man fordert die größtmögliche Genauigkeit, insofern sich dieselbe auf einfache Weise erlangen läßt. Bei der Einfachheit der übrigen Apparate muß übrigens die Bedingung gestellt werden, daß man eine vorzügliche Waage von ausgezeichneter Genauigkeit und Empfindlichkeit zum Abwägen des zu probirenden Silbers zur Verfügung habe. Wenn man auch selbst keine größere Genauigkeit der Resultate als auf $1/_{1000}$ verlangt, so ist dennoch eine Waage erforderlich, welche bei einer Belastung von 1 Grm. noch für $1/_{2}$ Milligr. empfindlich und genau ist. Man kann indessen ohne Schwierigkeit die Genauigkeit der Methode bis auf $1/_{10,000}$ bringen, und Jeder, der gesunden Verstand und gute Augen hat, kann es sehr leicht in wenigen Tagen dahin bringen. Man strebe daher stets danach, die äußerste Genauigkeit zu erreichen. Zu diesem Zwecke bedarf man einer für $1/_{20}$ Milligr. empfindlichen und genauen Waage, bei einer Belastung jeder Schale von 1 Grm.

Die Beschreibung einer guten Probirwaage, der dazu gehörigen Gewichte, sowie der Manipulationen beim Wägen selbst, gehören nicht hierher.

Zum Abwägen des Kochsalzes ist eine sonst gute Waage erforderlich. Es ist darüber nichts Besonderes zu erwähnen, als daß dieselbe für 1 Milligr. empfindlich sein muß.

Von größter Wichtigkeit ist das Abwägen des zu probirenden Silbers. Man bedarf dazu eines bestimmten Gewichtes von Feinsilber, z. B. 1002 Milligr., und von Legirungen soviel, daß z. B. 1002 Milligr. Silber darin enthalten

sind. Von der Genauigkeit, mit welcher man das Metall abwägt, hängt die Richtigkeit des Resultats der Probe ab. Will man auf $^1/_{1000}$ genau probiren, so wäge man auf $^1/_2$ Milligr. genau ab; um die Genauigkeit der Probe auf $^1/_{10000}$ zu treiben, muß man das Silber oder die Legirung auf $^1/_{20}$ Milligr. genau abwägen.

Das Silber oder die Legirung muß die Gestalt eines schmalen Streifens haben, der mit einem Messer von hartem Stahle auf der ganzen Oberfläche rein abgekratzt ist, und nun mit den Fingern nicht mehr berührt werden darf. Alsdann schneide man mittelst einer harten Metallscheere, insofern man nicht bei der Untersuchung von Legirungen, wegen der Liquation, genöthigt ist, mehrere Stückchen gleichzeitig zur gemeinschaftlichen Probe abzuwägen, drei Stückchen, welche zusammen möglichst nahe das verlangte Gewicht besitzen. Sind die drei Stückchen zu leicht, so setze man an die Stelle von einem der drei ein größeres; sind sie dagegen zu schwer, so kneipe man mittelst der Metallscheere ein Wenig ab. Ist das Gesammtgewicht nun noch etwas zu hoch, so streiche man eins der Stückchen über eine harte Feile, wobei man dasselbe jedesmal mit einer Zange von der Waage nimmt, und hierauf in eine andere starke Zange faßt, um es über die Feile zu streichen. Man unterlasse nicht, nach dem jedesmaligen Feilen auf die Zange zu klopfen, welche das Silberstreifchen festhält, um die daran haftenden Silberpartikelchen zu entfernen. Muß das Feilen wiederholt werden, so muß man jedesmal ein anderes Silberstreifchen nehmen, damit das vorhergehende Zeit hat,

sich abzukühlen. Durch das Feilen findet eine für das Abwägen störende Temperaturerhöhung statt.

Wenn das Gleichgewicht beinahe hergestellt, aber das Silber noch etwas zu schwer ist, so reibe man ein Stückchen Silber auf einen mattgeschliffenen Kieselstein. Glaubt man, daß das Gleichgewicht hergestellt sei, so lasse man Alles auf der Waage abkühlen, und halte sich nicht eher überzeugt, daß das Gleichgewicht hergestellt sei, bis Alles mindestens zwei Minuten lang im Gleichgewicht geblieben ist.

Hierauf bringt man die drei Stückchen unmittelbar von der Schale der Probirwaage, welche letztere man mittelst einer Zange anfaßt, in die Probirflasche. Der Vorsicht halber klopfe man einmal auf die Zange, womit man das Schälchen über die Flasche hält, damit etwa noch daran haftende Silbertheilchen in die Flasche fallen.

Es ist durchaus unzweckmäßig, das Silber in kleinere Stückchen zu zerschneiden, und das Einstehen der Waage durch kleine Silbersplitterchen zu bewirken. Denn einmal kann man die Reinheit derselben nicht so gut beurtheilen, als bei größeren Stückchen; dann könnte leicht an dem Trichter, dessen man sich in diesem Falle bedient, um sie in die Flasche zu füllen, eine Spur hängen bleiben, oder an den Wänden der Probirflasche in die Höhe springen, und würde in der Folge von der Salpetersäure nicht aufgelöst werden.

Hierzu kommt noch, daß man, um auf $1/20$ Milligr. genau zu wägen, nicht daran denken darf, Silberpartikelchen von dieser Feinheit auf die Waage bringen, oder davon wegnehmen zu können.

Man muß bei dem Abwägen des Silbers zu einer jeden Probe dieselbe Geduld haben, die man nothwendigerweise auf das Verfertigen kleiner Gewichte für sehr empfindliche Waagen verwenden muß. Wer diese Geduld nicht besitzt, kann keine genaue Probe zu Stande bringen.

Nur noch zwei Bemerkungen. Man biege die drei Silberstreifchen etwas um, damit man dieselben bequem von der Schale nehmen kann, und wenn man sich des Kieselsteins bedient, reibe man nicht die rauhen Kanten des Silbers, also nicht diejenigen, welche man gefeilt hat, auf demselben. Die größte Schwierigkeit bei dem Wägen verursachen die feinen Silbersplitterchen der Feile, welche bisweilen sehr hartnäckig an dem Silberstückchen haften, oder leicht abfallen.

Die Meßgefäße. Die Methode beruht auf der Bestimmung des Volumens; man bedarf daher genauer Meßgefäße. Ihre Zahl beläuft sich auf drei: eine Literflasche (oder, wenn man im Großen arbeitet, eine Zehnliterflasche); eine Pipette von $\frac{1}{10}$ Liter oder 100 CC. Inhalt. Beide müssen für die Temperatur von 15° C. mit großer Genauigkeit verfertigt sein. Drittens endlich einen Apparat, mittelst dessen man Tropfen von constanter Größe erhalten kann.


Fig 1.

Die Maaßflaschen fertigt man sich selbst an, und wählt am zweckmäßigsten die in Fig. 1 abgebildete Gestalt. Es ist eine Literflasche, deren Hals einen Durchmesser von 16^{mm} hat. — Ueber das Anfertigen und

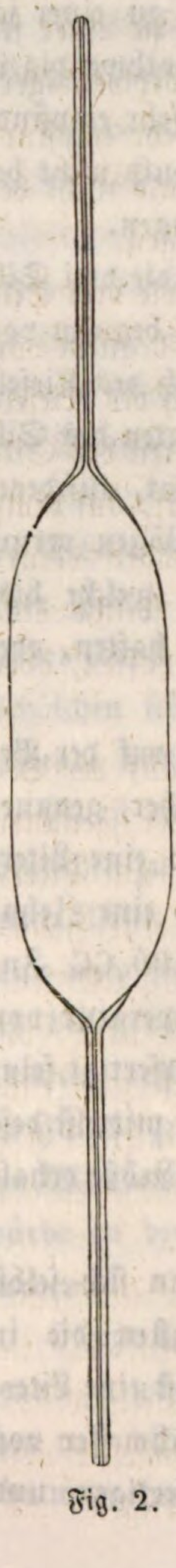


Fig. 2.

Graduiren derselben, sowie über die Art und Weise des Ablesens vergleiche man Mohr's Titrirmethode.

Die Pipette ist in Fig. 2 dargestellt. Sie besitzt bei 15° C. eine Capacität von 100 CC.; das heißt also, wenn dieselbe mit reinem Wasser von 15° C. genau bis an die Marke gefüllt ist, und man läßt das Wasser ausfließen, so viel als eben auf einmal ausfließt, ohne das Zurückbleibende mit zu rechnen, so muß das Gewicht desselben möglichst genau 100 Grm. betragen *).

Die ganze Pipette habe eine Länge von $0^m,4$, der Bauch eine solche von $0^m,15$. Die Röhren ober- und unterhalb des Bauches dürfen nicht weiter als 2 bis $2\frac{1}{2}^{mm}$ sein. Die Spitze muß gut in der Flamme abgerundet, stumpf und unten plattgeschliffen sein, Fig. 3.

Die Röhren müssen von starkem Glase sein, und die ganze Pipette muß Dauerhaftigkeit besitzen.

Aus freier Hand zu pipettiren hat zwar

---

*) Streng genommen ist eine solche Genauigkeit nicht erforderlich, leistet aber gute Dienste. Es möchte sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein, dieselbe bei 15° C. genau von einer Capacität = 100 CC. zu erhalten; denn man darf die Marke nicht willkürlich höher oder tiefer an der Röhre anbringen. Der geeignetste Ort für die Marke ist dicht oberhalb des Bauches der Pipette, etwa 3^{ctm} darüber.



Fig. 3.

keine Schwierigkeit, allein es ist unmöglich, den Inhalt der Pipette aus freier Hand, ohne die Flüssigkeit in zitternde Bewegung zu versetzen, in die Probirflasche abfließen zu lassen. Durch diese Bewegung wird aber das stetige Abfließen gestört. Wer daran zweifelt, versuche es einmal, ob es ihm gelingt, aus freier Hand stets eine gleiche Flüssigkeitsmenge aus einer Pipette abfließen zu lassen. Durch die Waage wird man sich überzeugen, daß man bisweilen sehr beträchtliche Fehler macht. Aber außerdem erwärmt man auch die Pipette durch die Hand, was in noch höherem Grade durch den warmen Athem wegen der großen Nähe der Fall ist. Dies sind aber Alles kleine Fehlerquellen, die vermieden werden müssen, und leicht vermieden werden können.

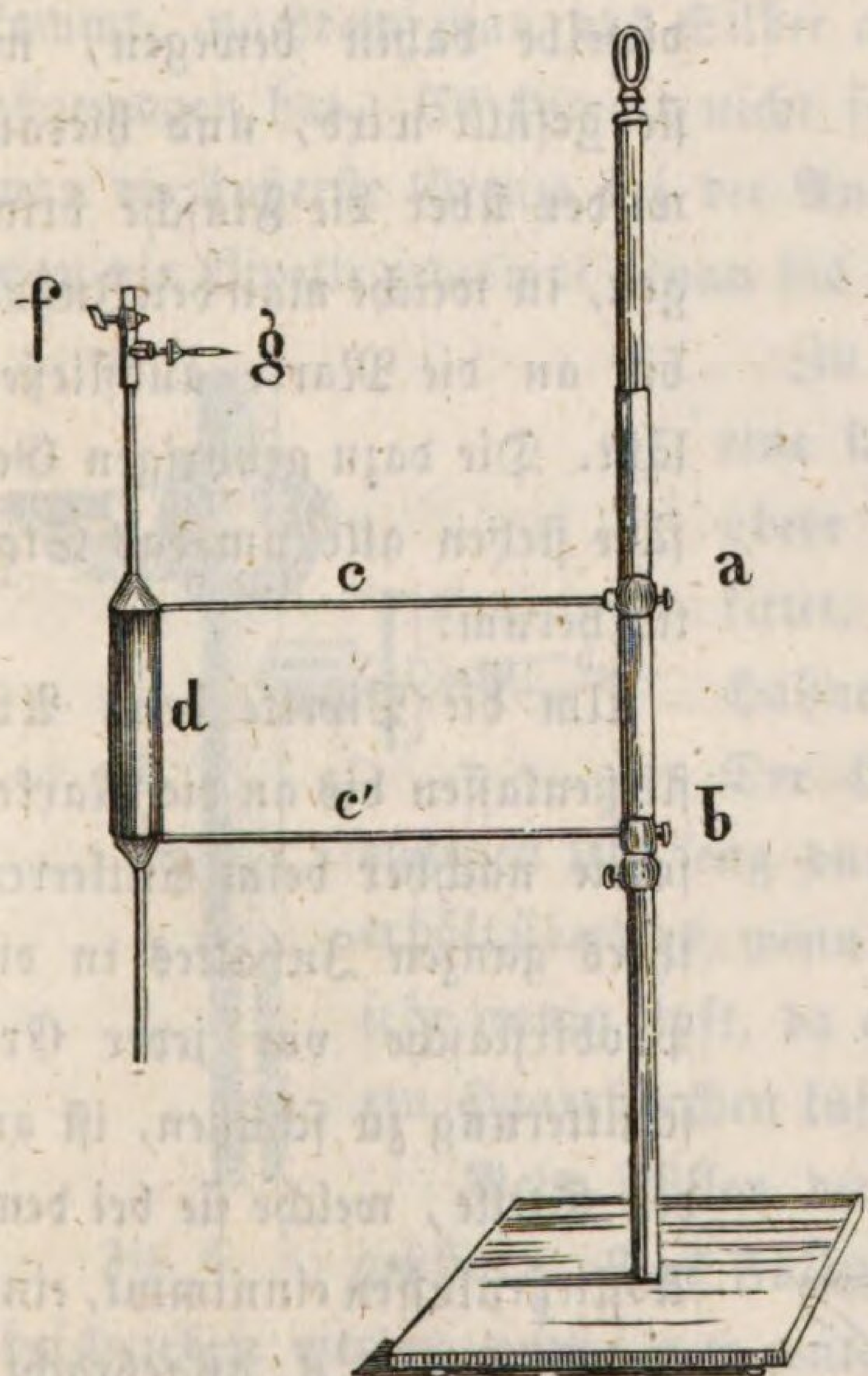


Fig. 4.

Man hat daher ein Stativ mit einem Halter für die Pipette nöthig.

Die Einrichtung eines solchen Statives kann sehr verschieden sein. Fig. 4 zeigt eine solche Vorrichtung. Ein in dem Tische oder

in einem besonderen Fuße befestigter starker eiserner Stab trägt eine kupferne, leicht um den Stab drehbare Hülse a, welche unten durch einen kupfernen mit einer Klemmschraube b versehenen Ring unterstützt wird.

Die Hülse läßt sich daher leicht drehen, sowie auch aufwärts bewegen. Diese Hülse umschließen die ringförmigen, mit Klemmschrauben versehenen Enden von zwei kupfernen Armen c c′, welche die Pipette d tragen.

Vermittelst dieser Arme kann die Pipette bequem in verticaler Richtung aufwärts, sowie in horizontaler Richtung bald rechts, bald links bewegt werden. Man kann dieselbe dahin bewegen, wo sie gefüllt wird, und hierauf wieder über die Flasche bringen, in welche man den Inhalt bis an die Marke ausfließen läßt. Die dazu gehörigen Gefäße stehen alle um das Stativ herum.

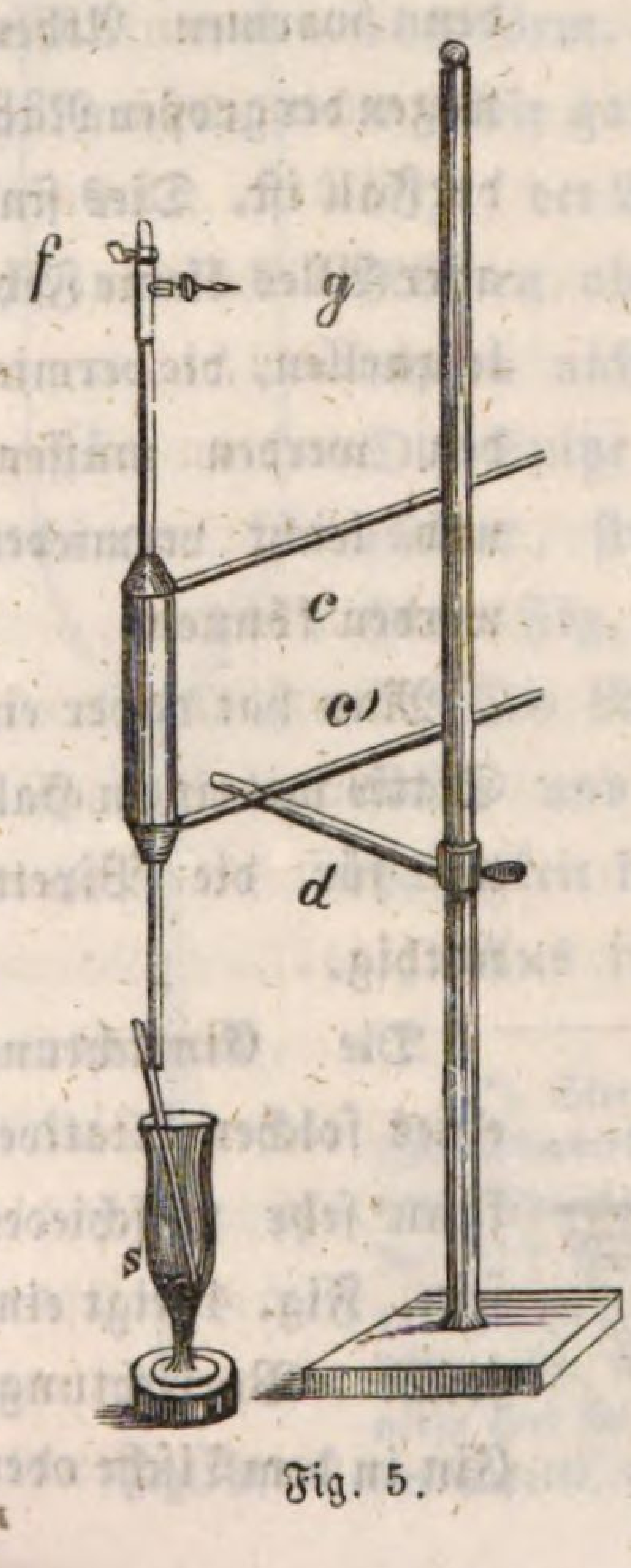


Fig. 5.

Um die Pipette beim Abfließenlassen bis an die Marke, sowie nachher beim Entleeren ihres ganzen Inhaltes in die Probirflasche vor jeder Erschütterung zu schützen, ist an der Stelle, welche sie bei dem Abfließenlassen einnimmt, eine Stütze, Fig. 5 d, angebracht, auf welcher der Arm c′ ruht.

Um den Inhalt der Pipette abfließen zu lassen, ist eine eigene Vorrichtung nöthig. Wenn die Flüssigkeit etwa $0^m,02$ über der Marke steht, und das Ganze, was an Normallösung zuviel in der oberen engen Röhre enthalten ist, nur 1 Tropfen beträgt, so ist es unmöglich, beim Schließen der Pipette mittelst des Fingers, durch vorsichtiges Zulassen von Luft die Flüssigkeit genau bis an die Marke abfließen zu lassen. Hierbei kommt es wiederum auf die größtmögliche Genauigkeit an. Um auf $1/_{10000}$ genau zu probiren, darf man nicht vergessen, daß es vor allen Dingen dabei auf die Menge der zugesetzten Normallösung ankommt, nachdem man das Silber auf $1/_{20000}$ Grm. genau abgewogen hat. Es kommt nicht so sehr darauf an, daß man die äußerste Grenze bei der Analyse erreicht, als daß man die Pipette jedesmal genau bis an die Marke füllt.

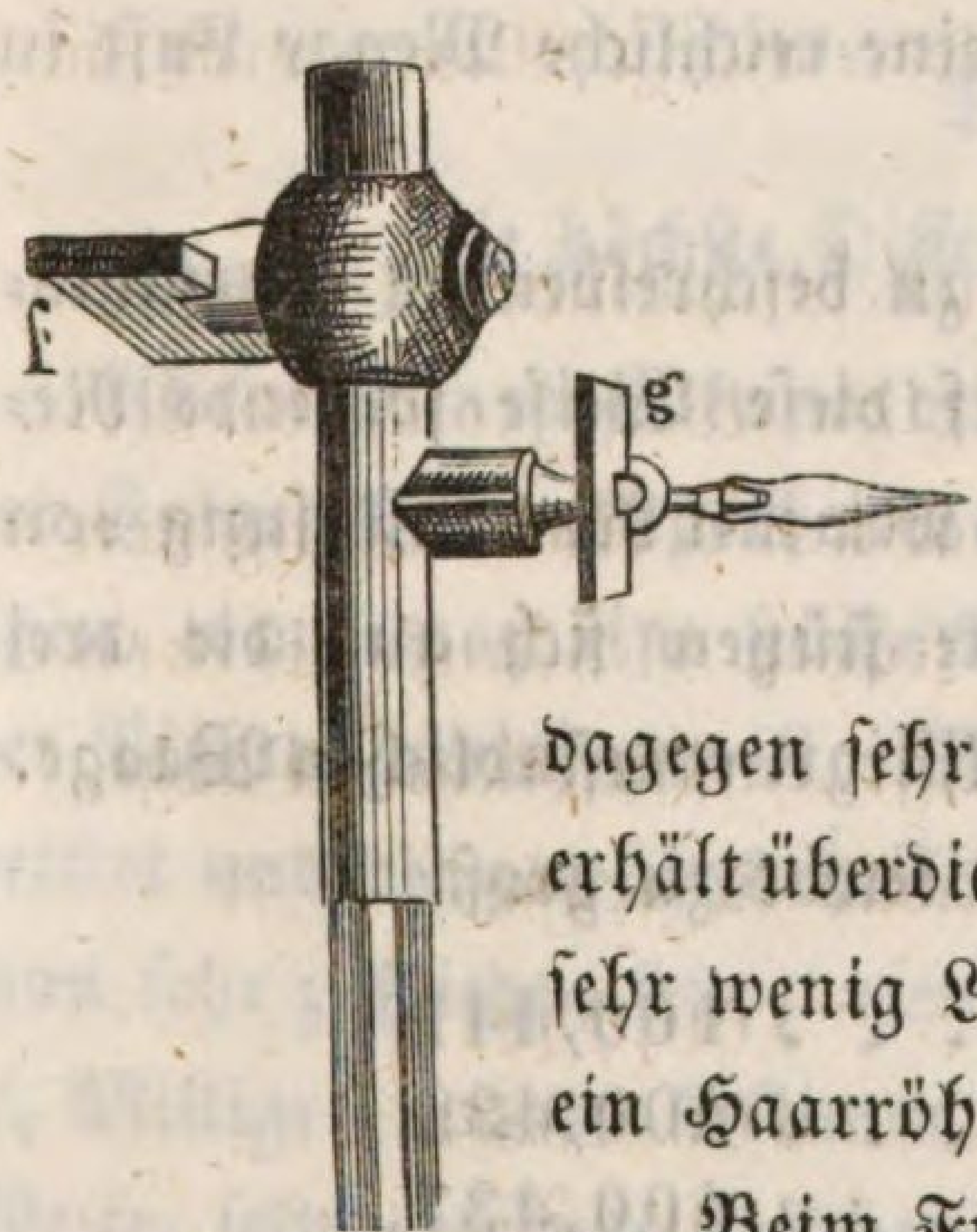


Fig. 6.

Zu diesem Zwecke habe ich eine kupferne Röhre an das obere Ende der Pipette gekittet, Fig. 6, welche mit zwei Hahnen, f und g, versehen ist. Der Hahn f ist sehr weit, g dagegen sehr eng durchbohrt. Der Hahn g erhält überdies, wenn er geöffnet ist, auch nur sehr wenig Luft, da an dem Ende der Röhre ein Haarröhrchen luftdicht aufgesetzt ist.

Beim Füllen der Pipette ist der Hahn f geöffnet. Das Füllen geschieht, wie sogleich beschrieben werden wird, von unten. Durch den Hahn f wird daher, wenn die Normalkochsalzlösung eintritt, die in

der Pipette enthaltene Luft ausgetrieben, und der Hahn geschlossen, sobald die Flüssigkeit ungefähr $0^{m},02$ oberhalb der Marke steht.

Der Hahn g war während dieser Operation geschlossen. Will man nun aber die Flüssigkeit bis auf die Marke abfließen lassen, so geschieht dies vermittelst des Hahnes g, welcher selbst eine sehr enge Durchbohrung besitzt, und außerdem in Folge des aufgekitteten Haarröhrchens der Luft nur sehr langsam einzutreten gestattet. Dadurch wird es möglich, daß man die Flüssigkeit ganz genau bis an die Marke einstellen kann. Ueber das Ablesen siehe Mohr's Titrirmethode.

Sobald die Lösung bis an die Marke herabgesunken ist, wird der Hahn g geschlossen, worauf man alsdann die Probirflasche unter die Pipette bringt, und den weiten Hahn f plötzlich ganz öffnet, damit eine reichliche Menge Luft in die Pipette einströmen kann.

Mit Beachtung der später zu beschreibenden Vorsichtsmaaßregeln ist es möglich, auf diese Weise folgende Resultate zu erzielen. Die Pipette war mit Normallösung von 15° C. gefüllt. Die Resultate stützen sich auf die drei Wägungen auf einer bis zu 1 Milligr. empfindlichen Waage. Wie man sieht, war die Pipette etwas zu groß:

I.	a	100,441
	b	100,438
	c	100,437.
	Im Mittel	100,439.

Ich denke, daß man mit der Genauigkeit vollkommen zufrieden sein kann, denn sie beträgt $^{1}/_{25,000}$.

Die S. 139 erwähnten Differenzen sind nicht größer.

Ich habe dieselben Bestimmungen mit anderen, aber kleineren Pipetten, unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmaaßregeln, wiederholt:

Die eine ergab bei 10 ° C.	100,345
	100,342
Differenz	0,003
Eine andere bei 5 ° C. . .	100,360
	100,358
Differenz	0,002
Eine dritte bei 20 ° C. . .	100,150
	100,150
Differenz	0,00
Eine vierte bei 20 ° C. . .	100,184
	100,180
Differenz	0,004.

Die höchste Differenz beträgt $^1/_{25000}$.

Allein man darf keine der bereits mitgetheilten und in der Folge noch mitzutheilenden Bemerkungen vernachläßigen, wenn man eine solche Genauigkeit im Abfließenlassen der Pipette erreichen will. Wenn man aus freier Hand pipettirt und die gewöhnliche Abstrichmethode befolgt, so muß man sehr zufrieden sein, wenn man den Silbergehalt auf $^1/_4$ Milligr. genau bestimmt. Ich beobachtete auf diese Weise, selbst bei vorzüglichen Pipetten, Differenzen von 20 und 40 Milligr. in der Menge der ausgeflossenen Normallösung. Das Vibriren der Flüssigkeit innerhalb der Pipette ist wohl sicherlich die vorzüglichste Ursache dieser Fehler.

Wenn nämlich der Inhalt der Pipette fast entleert ist, so wird durch die Erschütterung etwas von der Flüssigkeit an den untersten Theil des Bauches der Pipette geschleudert, wodurch alsdann ein theilweise rascheres Nachtröpfeln verursacht wird.

Bei einer Pipette mit gutem Abflusse muß dieser Nachtropfen, wenn ein solcher erscheint, stets eine gleiche Anzahl von Secunden nöthig haben; im andern Falle ist das Instrument nicht brauchbar.

Man erwidert mir vielleicht hierauf, daß ich an Kleinigkeiten hänge. Nun wohl; wir wollen näher zusehen. Wenn 1 CC. = 20 Tropfen oder 1004 Milligr. Normallösung ist, so wiegt jeder Tropfen 50 Milligr. Diese entsprechen 0,5 Milligr. Silber. Begeht man daher beim Abfließenlassen der Pipette einen Fehler von ½ Tropfen, so hat dieser allein bei der Silberprobe einen Fehler von 0,25 Silber zur Folge; bei einem Fehler von 1 Tropfen beträgt derselbe für die Silberprobe 0,5 Silber.

Ich wiederhole daher nochmals, daß man bei dem Pipettiren aus freier Hand bei der Silberprobe auf ¼ Milligr. nicht sicher sein kann.

Die Sache ist wichtig genug, um sich darüber vollständig ins Klare zu setzen. Ich habe einen praktischen und mit der Pipette sehr vertrauten Chemiker, welcher meine Differenzen groß fand, veranlaßt, seinerseits die Genauigkeit des Pipettirens aus freier Hand zu prüfen. Er bediente sich dabei einer Pipette, wie sie in Holland üblich sind, und strich dieselbe vor dem Ausfließen auf einem Glase ab; nach dem Ausfließen wurde begreiflicher Weise nicht

abgestrichen. Bei Anwendung von Wasser von 15°,5 C. erhielt er bei sechs Wägungen folgende Resultate:

	Differenz.
99,945 Grm.	0 Grm.
99,957 „	0,012 „
99,9575 „	0,0125 „
99,965 „	0,020 „
99,979 „	0,034 „
99,988 „	0,043 „

Nur ein einziges Mal war die Differenz gleich 0; außerdem betrug die kleinste Differenz 12, die höchste 43 Milligr., oder beinahe 1 Tropfen Normallösung. Daraus ergiebt sich im Durchschnitte für den Silbergehalt eine Unsicherheit von $\frac{1}{4}$ Milligr., wenn man die Pipette aus freier Hand abtropfen läßt.

Entgegnet mir vielleicht Jemand: „meine Hände kann ich ruhiger halten, und habe daher solche Differenzen nicht zu befürchten"; so antworte ich hierauf, daß sich Niemand darauf verlassen darf, seine Hände während der ganzen Dauer der Operation so ruhig halten zu können. Und für den Fehler, den man begeht, ist es einerlei, ob man die Hände am Anfang oder erst zu Ende der Operation bewegt. Ist die Flüssigkeit einmal erschüttert, so dauert die hierdurch veranlaßte Vibration fort, bis der letzte Tropfen ausgeflossen ist, und der Fehler ist auf diese Weise in jedem Falle gewiß. Man braucht dies freilich nicht bei jeder Probe vorauszusetzen; geschieht es aber einmal unter 10 Proben, so ist diese Probe wenigstens ungenau.

Gay=Lussac hat dies sehr wohl eingesehen, wenn er es auch nicht bestimmt in Worten ausdrückt. Aber sicherlich geschah es nicht ohne Grund, daß er seine Pipette unbeweglich machte, indem er dieselbe in ein Stativ befestigte.

Die Pipette ist, so gut wie die Waage, ein Hauptinstrument, und für die Silberprobe von nicht geringerer Bedeutung als diese. Da ich die Pipette auf andere, als die gewöhnliche Weise, nämlich durch hydrostatischen Druck von unten her fülle, so habe ich keine lange Pipette nöthig, um aus der Tiefe einer Flasche die Flüssigkeit aufsaugen zu können. Da aber meine Pipette nicht zum Aufsaugen dient, so braucht der obere Theil auch nicht lang zu sein. Da ferner die Flüssigkeit nicht, wie bei der Gay=Lussac'schen, von oben einfließt, braucht dieselbe auch von oben her nicht weit zu sein. Sie ist im Gegentheil daselbst sehr eng, und gestattet aus diesem Grunde die größte Genauigkeit beim Ablesen.

Ferner sind die Uebergänge vom Bauche nach den Röhren kegelförmig, und nicht, wie dies meistens der Fall ist, halbkugelförmig. Die kegelförmige Gestalt befördert den gleichmäßigen Abfluß.

Beim Füllen der Pipette läßt man das Niveau der Flüssigkeit nicht höher als $0^m,02$ über die Marke steigen, was man, wie ich weiter unten beschreiben werde, erreichen kann; $0^m,02$ beträgt in der Röhre nicht mehr, als das Volumen von 1 Tropfen.

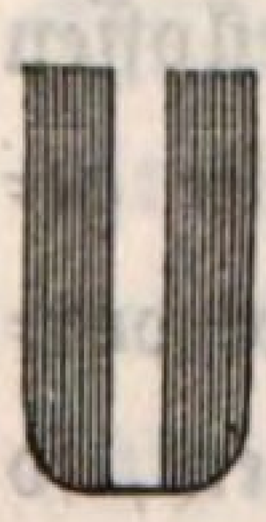


Fig. 7.

Die Ausflußspitze, Fig. 7, ist halbkugelförmig in der Flamme geschmolzen, dann aber das unterste Ende flach abgeschliffen, so zwar, daß die

Schlifffläche 4^{mm} Durchmesser hat. Dieser Umstand ist sehr wichtig, indem die Flüssigkeit auf diese Weise blos diese Fläche, und nicht zugleich auch die seitlichen Theile der Röhre benetzen kann. Beim Füllen der sorgfältig verfertigten Pipette muß man auf das Abfließen derselben eine ebenso große Sorgfalt verwenden. Dies muß auf einmal geschehen und der letzte, noch nachkommende Tropfen darf nicht mitgenommen werden. Die Pipette ist um so besser, je vollständiger die Flüssigkeit mit einem Male ausfließt.

Ich muß endlich noch ausdrücklich darauf aufmerksam machen, wie unumgänglich nöthig es ist, nicht allein die Ausflußspitze, sondern die ganze innere Fläche der Pipette rein zu halten. Nachdem der Inhalt entleert ist, muß über die ganze Innenfläche eine möglichst gleichmäßig dünne Flüssigkeitsschichte verbreitet sein. Wenn dies nicht bei jeder Probe der Fall ist, so kann das erhaltene Resultat unmöglich auf Genauigkeit Anspruch machen. Da es nun viele Substanzen giebt, die fettiger Natur sind, oder sich wenigstens wie Fette verhalten, indem sie das Anhaften von Flüssigkeiten an festen Körpern verhindern, so muß die Pipette nicht nur rein sein und bleiben, sondern man muß außerdem sehr sorgfältig darauf achten, daß im Innern der Pipette nirgends Stellen sind, über welche die dünne Schichte der Flüssigkeit schnell wegzieht. — Dieser Uebelstand kann veranlaßt werden sowohl durch unreine Normallösungen, als auch durch Unreinigkeit der Gefäße, worin dieselben bereitet wurden, oder auch durch einen unreinen Stöpsel, womit die Flasche verschlossen war. — Tritt dieser Fall

ein, so muß die Normallösung weggegossen werden; sie ist dann für die Probe unbrauchbar.

Man muß die Pipetten, auch wenn sie scheinbar ganz rein sind, mittelst einer verdünnten Kalilauge, hierauf mit heißer Salpetersäure und zuletzt mit Wasser reinigen, und jedesmal vor Beginn der Probe tüchtig mit Normallösung ausspülen.

Wenn die Pipette nicht gebraucht wird, so verschließt man dieselbe, und zwar oben vermittelst des Hahnes, und unten durch ein an dem einen Ende zugeschmolzenes Glasröhrchen mit durchbohrtem Korke, welches die Spitze der Pipette aufnimmt und luftdicht verschließt. Die in der Pipette zurückgebliebene Kochsalzlösung darf nicht verdunsten; die Pipette muß daher unmittelbar nach dem jedesmaligen Gebrauche verschlossen werden.

Tropfapparat. Der jetzt zu beschreibende Tropfapparat ist im Wesentlichen eine Erfindung meines Freundes van Riemsdijk. Sein Apparat besteht aus einem birnförmigen Gefäße, dessen untere Spitze in eine Kautschukröhre mündet. Letztere enthält wiederum eine andere Glasröhre. Die Kautschukröhre wird mittelst eines Quetschhahnes geschlossen. Dieser letztere kann durch eine Stellschraube geöffnet werden, und gestattet dann ein regelmäßiges und continuirliches Austropfen der Flüssigkeit. Um nun Tropfen von constanter Größe zu erhalten, bedient sich van Riemsdijk eines Metronoms, und stellt, wenn 20 Tropfen 1 CC. ausmachen, die Schraube des Quetschhahnes vor jeder Probe so ein, daß die Tropfen in gleichem Tempo mit dem Schlage des Metronoms niederfallen.

Ich habe diesen ausgezeichneten Apparat in der Weise abgeändert, daß man nicht jedesmal nöthig hat, die Größe er Tropfen aufs Neue zu bestimmen, und daß die Tropfen

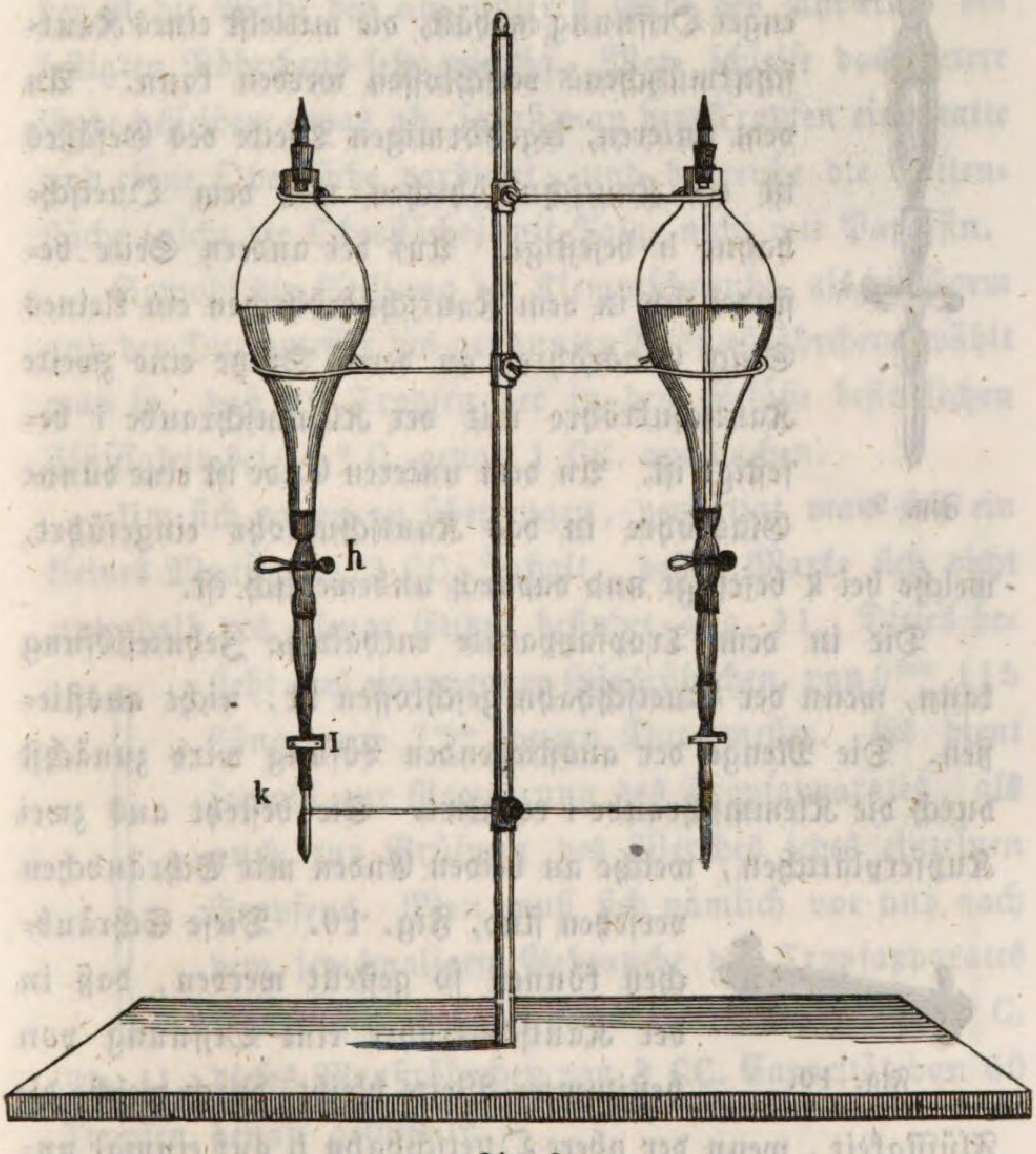


Fig. 8.

nicht ununterbrochen, sondern nur dann, wenn es nöthig ist, austreten. Der so abgeänderte Apparat besteht nun aus folgenden Theilen:



Fig. 9.

Fig. 8 und 9 stellt ein birnförmiges Glasgefäß von 1 Liter Capacität dar; dasselbe ist oben durch einen Kork geschlossen, welcher in seiner Durchbohrung ein Glasröhrchen mit sehr enger Oeffnung enthält, die mittelst eines Kautschukmützchens verschlossen werden kann. An dem unteren, kegelförmigen Theile des Gefäßes ist ein Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahne h befestigt. Auf der andern Seite befindet sich in dem Kautschukröhrchen ein kleines Stück Glasröhre, an deren Spitze eine zweite Kautschukröhre mit der Klemmschraube i befestigt ist. An dem unteren Ende ist eine dünne Glasröhre in das Kautschukrohr eingeführt, welche bei k befestigt und dadurch unbeweglich ist.

Die in dem Tropfapparate enthaltene Zehntellösung kann, wenn der Quetschhahn geschlossen ist, nicht ausfließen. Die Menge der ausfließenden Lösung wird zunächst durch die Klemmschraube i regulirt. Sie besteht aus zwei Kupferplättchen, welche an beiden Enden mit Schräubchen versehen sind, Fig. 10. Diese Schräubchen können so gestellt werden, daß in der Kautschukröhre eine Oeffnung von bestimmter Weite bleibt, durch welche die Flüssigkeit, wenn der obere Quetschhahn h auf einmal unweit geöffnet wird, tropfenweise austritt.



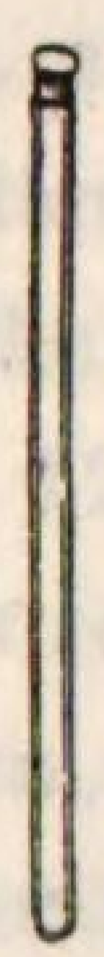
Fig. 10.

Sind die Schräubchen einmal richtig und nach Wunsch eingestellt, so ändere man Nichts mehr daran. Man muß jedoch täglich probiren, ob die Stellung unverändert geblieben ist.

Die Größe der Tropfen wird nicht nur durch die Schnelligkeit, womit sie abfallen, bestimmt, sondern hängt auch ab von der Oeffnung der Austropfröhre, sowie von der Fläche, welche der Tropfen vor dem Abfallen benetzen konnte. Daher ist die Wahl des am unteren Ende des Apparats befestigten Röhrchens sehr wichtig. Man schleife das untere Ende desselben etwas ab, sodaß man dem Tropfen eine matte und ebene Oberfläche darbietet, und bestreiche die Seitenfläche (nicht die Oberfläche) mit Talg, nicht mit Paraffin.

Sowohl die Stellung der Klemmschraube, als die Form und den Durchmesser des genannten Ausflußröhrchens wählt man so, daß 20 Tropfen der in dem Gefäße befindlichen Flüssigkeit bei 15° C. genau 1 CC. ausmachen.

Um sich davon zu überzeugen, verfertigt man sich ein kleines Maaß von 3 CC. Inhalt, dessen Marke sich dicht unterhalb des offenen Endes befindet, Fig. 11. Dieses besteht aus einem engen Glasröhrchen, von 0^{mm},115 Länge und 7^{mm} innern Durchmesser. Es dient sowohl zur Regulirung des Tropfapparates, als auch zur Prüfung des Werthes jedes einzelnen Tropfens. Man muß sich nämlich vor und nach dem jedesmaligen Gebrauche des Tropfapparates überzeugen, daß bei einer Temperatur von 15° C. dieses Maaßröhrchen von 3 CC. Capacität von 60 Tropfen genau gefüllt ist.


Fig. 11.

Dieser Tropfapparat enthält die Zehntelkochsalzlösung. Man bedarf nun noch eines zweiten, genau ebenso eingerichteten Apparates für die Zehntelsilberlösung.

Füllapparat. Außer der Zehntelkochsalzlösung gebraucht man noch eine andere, die Normalkochsalzlösung. Man hält sich von derselben einen größeren oder

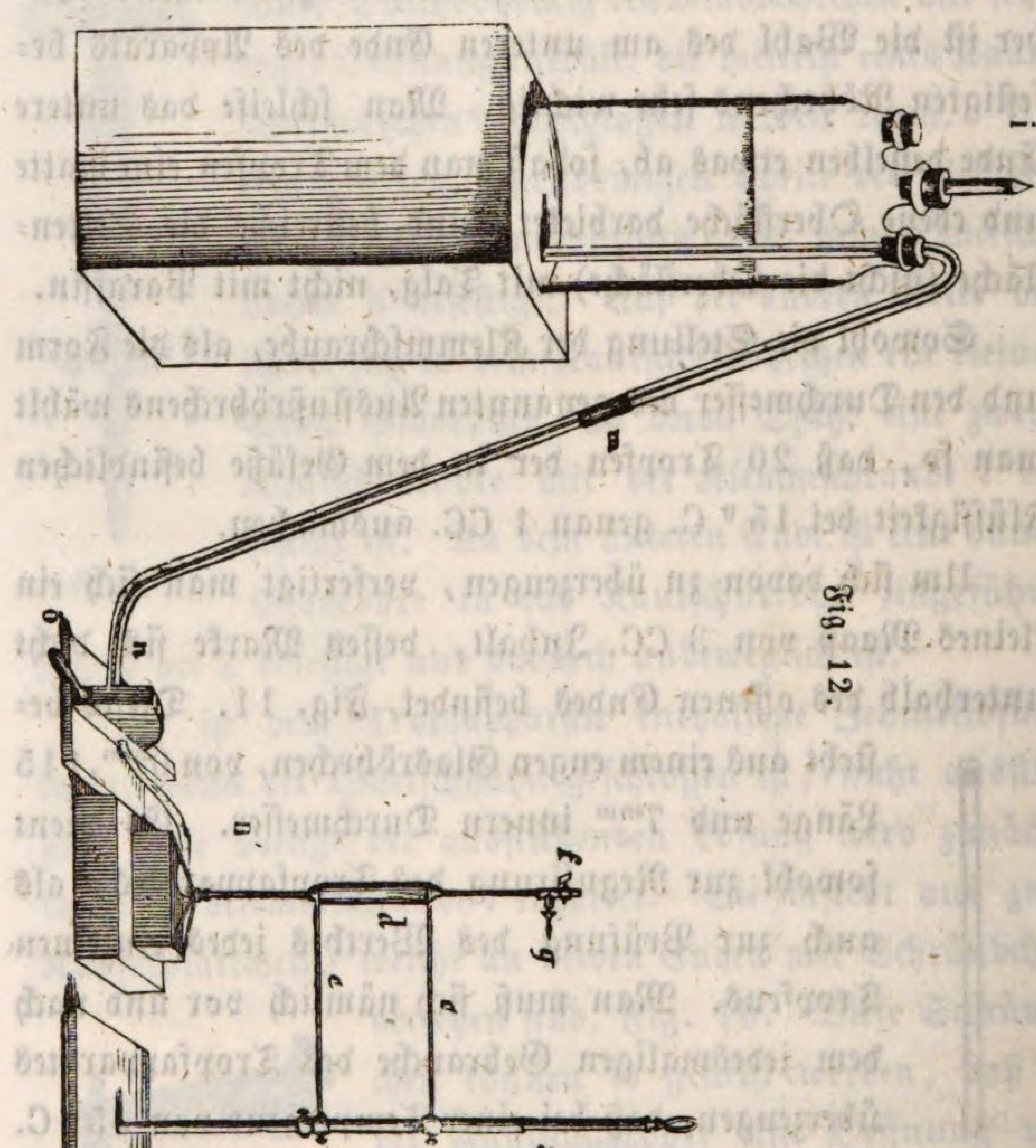


Fig. 12.

kleineren Vorrath, je nachdem man innerhalb einer gewissen Zeit mehr oder weniger Proben auszuführen hat. Was davon zum augenblicklichen Gebrauche bestimmt ist, befindet sich in einer dreifach tubulirten Glasflasche, Fig. 12, i.

Der eine Tubulus dient zum Einfüllen einer neuen Menge Normallösung und ist durch einen Kork verschlossen. Der zweite Tubulus enthält einen durchbohrten Kork mit einem engen Glasröhrchen, welches mittelst einer Kautschukkapsel verschlossen ist, und beim Gebrauche der Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet wird, um Luft eintreten zu lassen. In dem dritten Tubulus ist vermittelst eines Korkes ein gläserner Heber befestigt, dessen einer Schenkel bis auf den Boden der Flasche reicht. Die Körke sind sämmtlich mit Siegellack überzogen.

Der andere, außerhalb der Flasche befindliche Schenkel des Hebers ist durch ein Kautschukröhrchen m mit einer zweiten Glasröhre verbunden (diese Verbindung ist nur eine Sicherheitsmaaßregel gegen das Zerbrechen). Diese zweite Glasröhre endigt in eine längere Kautschukröhre n n', welche, während die Flasche mit der Normallösung höher steht, auf einer Tafel aufliegt und von da in den nun zu beschreibenden Füllapparat übergeht *).

An einer passenden Stelle des Tisches ist ein Hebelarm o, Fig. 12, angebracht, vermittelst dessen man die Kautschukröhre fest zusammenpreßt, um die Normallösung zurückzuhalten, oder dieselbe beim Füllen der Pipette nach Belieben hindurchströmen läßt. Ein gewöhnlicher Quetschhahn würde sich hierzu weniger eignen, da ein ansehnlicher Druck zu überwinden ist. Der Hebelarm bewegt sich in einem Scharnier und ist mit einem Gewichte belastet. Er ermög-

*) Röhren von vulkanisirtem Kautschuk müssen lange und wiederholt von dem inwendig haftenden Schwefel gereinigt werden. Im Unterlassungsfalle hat man stets fein vertheilten Schwefel in der Pipette.

licht ein sehr langsames Hindurchlassen der Normallösung. — Wenn man nicht nach dem Füllen noch die Ausflußmündung der Pipette ganz besonders berücksichtigen müßte, so könnte man vermittelst dieses Apparates die Pipette mit größter Genauigkeit bis zur Marke anfüllen.

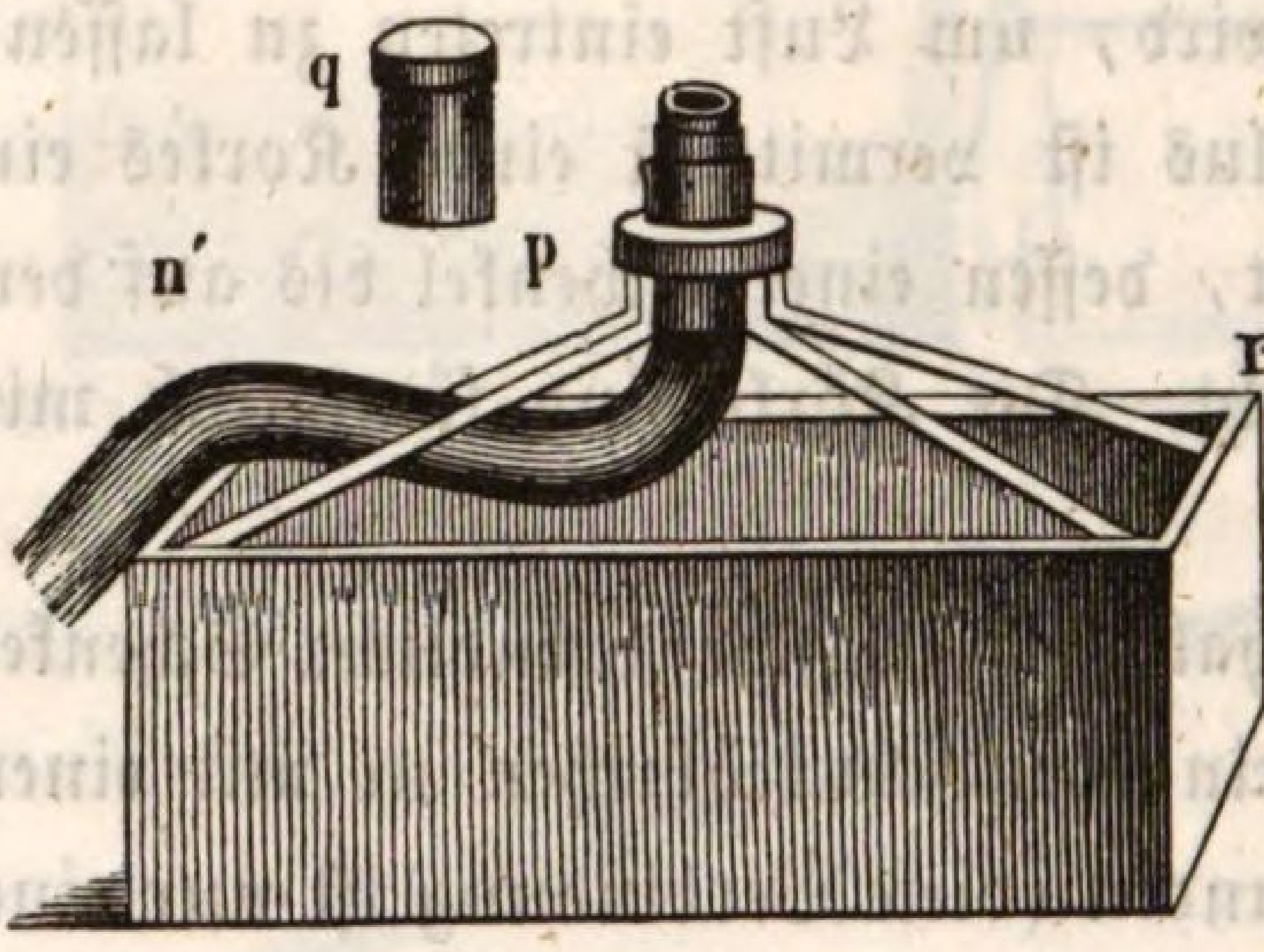


Fig. 13.

Die in Fig. 13 abgebildete Vorrichtung enthält das Ende der zuletzt erwähnten Kautschukröhre n′. Diese ist in der Weise in der Metallkapsel so gefaßt, daß sie 1^{mm} über diese Kapsel hervorragt.

Die Kapsel, welche man, wenn der Apparat nicht gebraucht wird, mittelst eines Deckels q völlig luftdicht verschließen können muß, damit von der in diesem Theile der Röhre enthaltenen Normallösung Nichts verdunsten kann, wird von vier starken Metallstäben getragen. Diese sind bei r gebogen und in die vier Ecken eines Glas- oder Porzellantroges befestigt. Der Ring, nebst seinem Deckel, sowie die Stäbe sind aus Silber verfertigt. — Eine halb abgeschliffene gläserne Spirituslampe mit gut schließendem Deckel, Fig. 14, leistet dieselben Dienste.



Fig. 14.

Dieser einfache Apparat hat mir bedeutende Erleichterung gewährt. Das Aufsaugen mit einer Pipette hat, wenn man es oft zu thun genöthigt ist, etwas Unangenehmes. Jedenfalls begeht man dabei wenigstens den Fehler, daß

man die Flüssigkeit zu einer unbestimmten Höhe über die Marke emporhebt, wodurch alsdann bald ein größerer, bald kleinerer Theil der oberen Röhre der Pipette mit Normallösung benetzt wird. Hierdurch wird aber jedesmal eine gewisse Ungenauigkeit im Nachfließen herbeigeführt.

Das Füllen. Wenn man die Pipette zum ersten Male an einem Tage füllen will, entfernt man den Deckel q, Fig. 13, und hebt den drückenden Hebelarm, Fig. 12, o, in die Höhe. Aus übergroßer Vorsicht läßt man eine gewisse Menge Normallösung ausfließen, für den Fall, daß, ungeachtet des hermetisch schließenden Deckels, etwas von der oben in der Röhre stehenden Normallösung verdampft sein sollte.

Hierauf steckt man die Pipette, welche wir uns mit Normallösung ausgespült und von dem Stativ getragen denken, mit der Ausflußmündung in die von der Metallhülse umschlossene Kautschukröhre, und drückt dieselbe ein wenig fest ein, wie Fig. 12 zeigt.

Alsdann hebt man den Hebelarm o, Fig. 15, in die Höhe und läßt die Normallösung in die Pipette treten und sich darin bis etwa $0^{m},02$ über die Marke erheben, worauf man den Hahn f schließt und den Hebelarm niederläßt. Nachdem dies geschehen ist, hebt man die Pipette mittelst der kupfernen Hülse a aus der Metallhülse q empor (auch das Einführen der Pipette in q geschieht vermittelst dieser Vorrichtung). An dieser Hülse a, welche um den Metallstab des Statives drehbar ist, befinden sich die Arme c c', welche die Pipette tragen. Die Spitze der Pipette streicht man mit einem Stückchen Filtrirpapier von oben nach unten

ab, und dreht nun die Pipette über das Glasgefäß s, Fig. 16, um die Flüssigkeit bis an die Marke abfließen zu lassen.

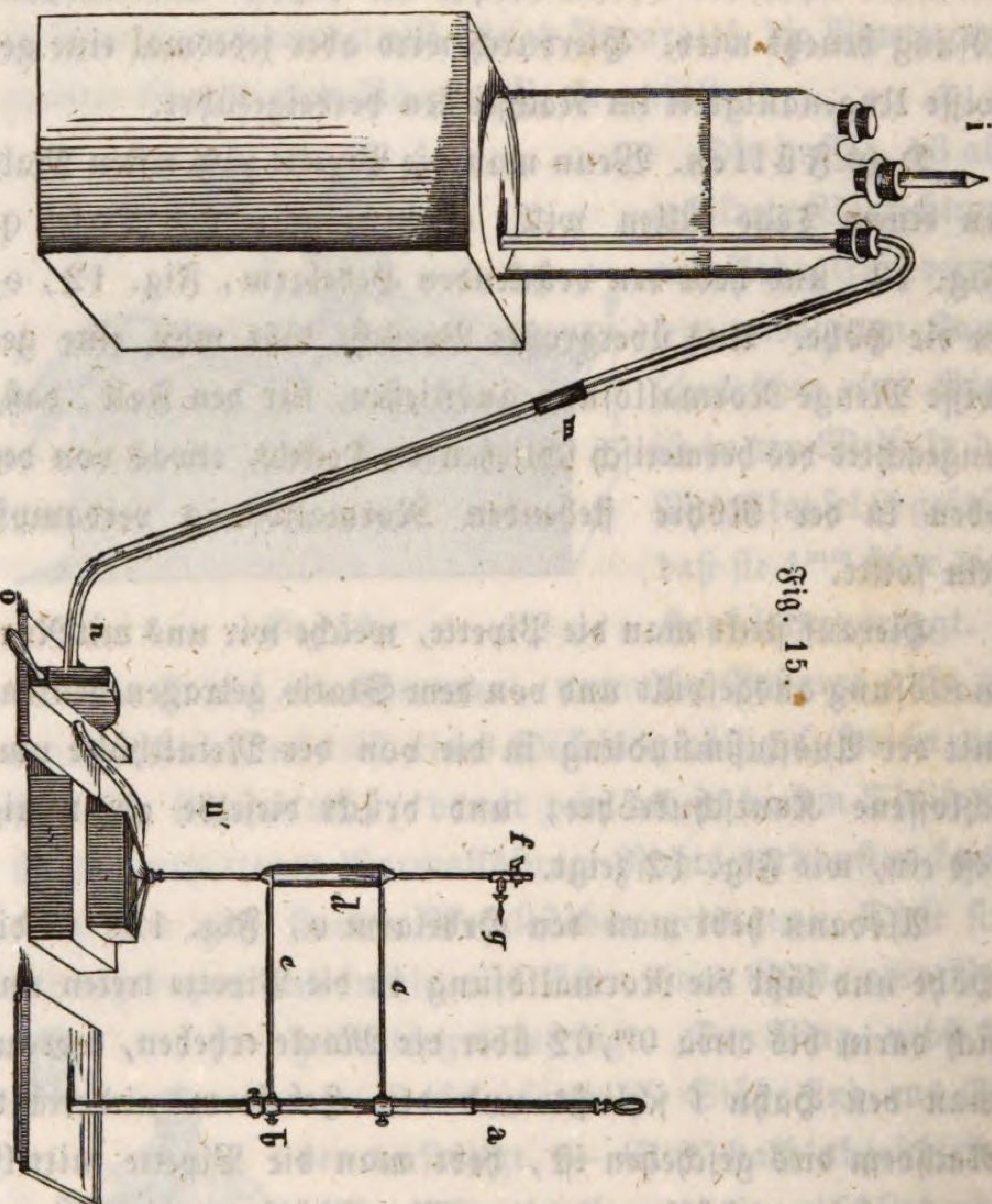


Fig. 15.

Hiermit sind wir nun an einem andern schwierigen und wichtigen Punkte angelangt. Der Inhalt der Pipette muß genau bis an die Marke abfließen und an der Spitze des Instrumentes darf entweder kein Tropfen der Normallösung hängen bleiben, oder dieser Tropfen muß stets von con=

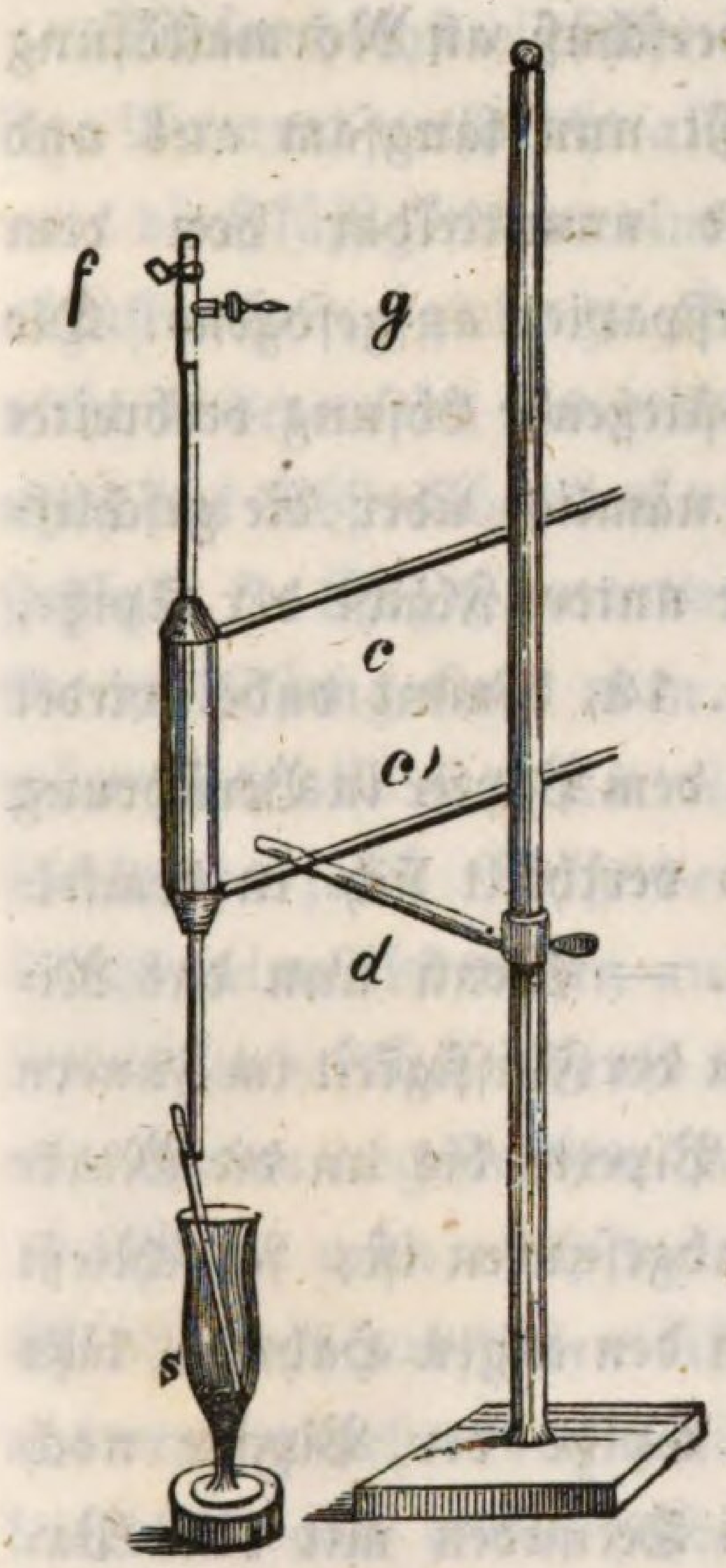
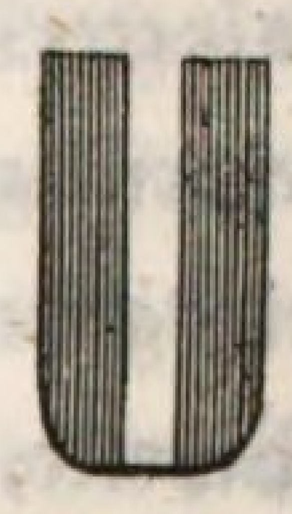


Fig. 16.

stanter Größe sein. Das Erstere läßt sich niemals erreichen, wohl aber das Letztere, und zugleich kann man diese Größe des Tropfens auf ein Minimum reduciren.

Man muß nun dafür Sorge tragen, daß die mit Filtrirpapier abgeriebene und getrocknete Spitze der Pipette nicht mehr von der Kochsalzlösung benetzt wird, und daß von dem Tropfen, welcher jetzt noch zu viel in der Pipette enthalten ist, weiter Nichts außen an der Spitze haften bleibt, als eine sehr dünne Schicht, welche sich unvermeidlich jedesmal an die untere, abgeschliffene Fläche der Spitze anlegt, Fig 17.


Fig. 17.

Dies erreicht man auf folgende Art. Ein 1 c.m. breites Glasstreifchen wird mit einem Streifen faserfreiem Fließpapier umwickelt, welches für jede Silberprobe erneut wird. Das Glasstreifchen stellt man unter einem Winkel von 70 ° bis 80 ° in ein Glasgefäß s, Fig. 18. Hierauf dreht man nun die Pipette, so daß die Spitze grade an den Glasstreifen reicht und daher das Papier berührt, und öffnet nun den engen Hahn g. Der in der Pipette enthaltene

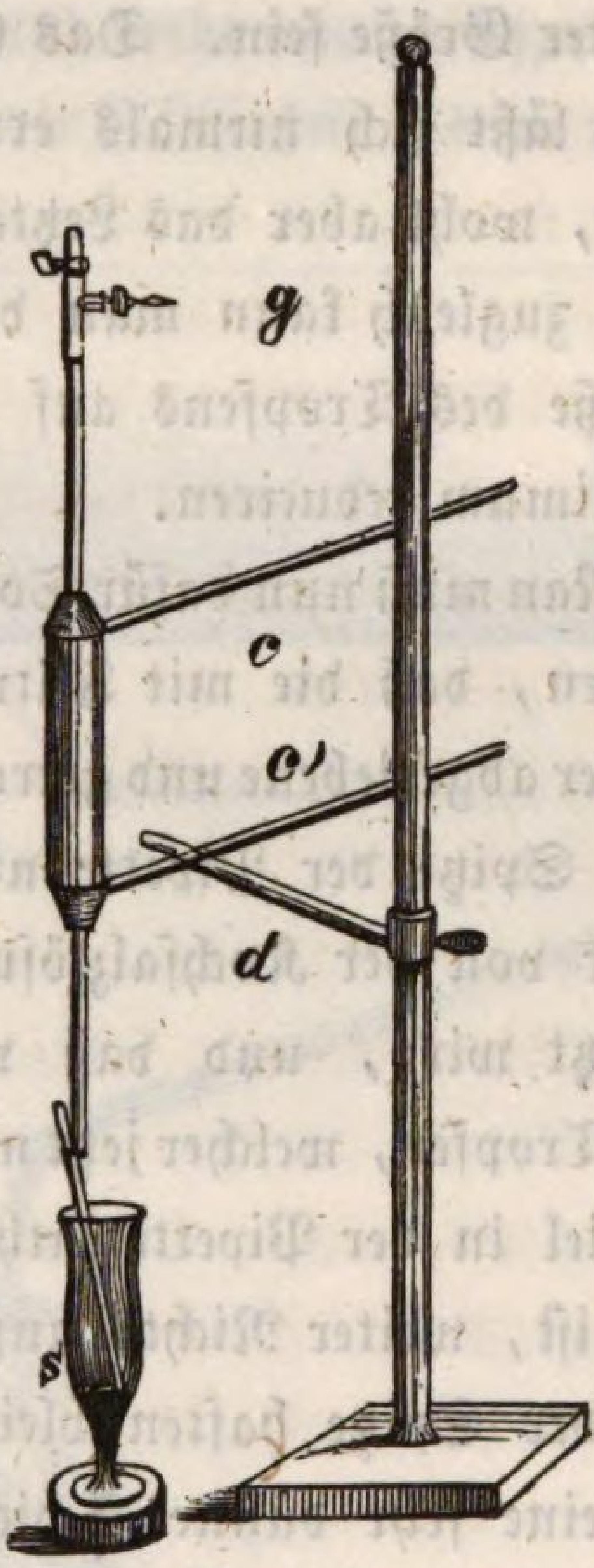


Fig. 18.

Ueberschuß an Normallösung fließt nun langsam aus und wird unmittelbar von dem Fließpapier aufgesogen. Die ausfließende Lösung verbreitet sich nämlich über die geschliffene untere Fläche der Spitze, Fig. 19, kommt dabei wieder mit dem Papier in Berührung und vertheilt sich in demselben. — Wenn nun das Niveau der Flüssigkeit im Innern der Pipette bis an die Marke herabgesunken ist, so schließt man den engen Hahn g, läßt die Spitze der Pipette noch zwei Secunden mit dem Papier in Berührung, und überzeugt sich nochmals, ob die Pipette genau bis an die Marke gefüllt ist. Alsdann nimmt man das Gefäß s weg, bringt nunmehr die Probirflasche, welche die salpetersaure Lösung des Silbers oder der Legirung enthält, unter die von dem Stativ getragene und außerdem noch besonders gestützte Pipette, welche vor Erschütterungen sorgfältig bewahrt werden muß, öffnet hierauf den Hahn f, und läßt den ganzen Inhalt, soviel davon auf einmal auszufließen im Stande ist, sich entleeren.


Fig. 19.

Dieser höchst einfache und Nichts weniger als kostspielige Apparat entspricht allen Erfordernissen. Das Verfahren, die Flüssigkeit an einem Glase abfließen zu lassen oder abzustreichen, giebt zu Differenzen Veranlassung, welche nicht unbedeutend sind, wie man sich überzeugen kann, wenn man das Abstreichen an einer trockenen Glasplatte bewerkstelligt. Je länger man das Abstreichen fortsetzt, desto mehr Normallösung sieht man an der Glasplatte haften. Es würde sich also fragen, wie lange man mit dem Abstreichen fortfahren soll? Außerdem will es mir scheinen, daß die Spitze beim Abstreichen auf einer bereits mit Normallösung befeuchteten Fläche ebenso viel Flüssigkeit wieder anzieht, als man davon abgestrichen hat.

Wenn man auch den Ueberschuß der Pipette an einer Glasfläche herabfließen läßt, so wird dabei die ganze Spitze auswendig mehr oder weniger benetzt. Von dieser Flüssigkeit bleibt aber etwas haften, und addirt sich in der Folge zu dem vollständig ausfließenden Inhalte. Der Streifen Fließpapier reducirt diesen Fehler um $^9/_{10}$, indem nur jene Stelle benetzt wird, welche den Berührungspunkt zwischen Spitze und Papier bildet. Da aber der ganze in der Pipette vorhandene Ueberschuß an Normallösung, wie bereits erwähnt, nicht mehr als einen Tropfen beträgt, und dieser sofort von dem Papiere aufgesogen wird und sich darin vertheilt; da ferner die Spitze noch einige Secunden mit dem Papiere in Berührung bleibt, nachdem man die Flüssigkeit bis zur Marke hat abfließen lassen: so wird die auswendig anhaftende Menge der Normallösung in der That auf ein

Minimum reducirt. Es kann daher in der Folge unmöglich noch etwas davon abfließen.

Ich habe oben erwähnt, daß der mit dem Fließpapier umwickelte Glasstreifen unter einem Winkel von 70 bis 80° geneigt sein müsse. Jedenfalls muß die Spitze der Pipette mit dem scharfen Rande der abgeschliffenen unteren Fläche darauf ruhen, wie dies in Fig. 19 dargestellt ist.

Endlich darf man aber auch die Spitze nicht zu lange mit dem Fließpapier in Berührung lassen, sondern muß dabei stets eine bestimmte und in allen Fällen gleiche Zeitdauer einhalten. Eine allzu lange Berührung würde zur Folge haben, daß an der geschliffenen Unterfläche, woran eine dünne Flüssigkeitsschichte haften bleibt, etwas von der Normallösung selbst aus der Oeffnung der Spitze angezogen und in das Fließpapier übergehen würde. In diesem Falle würde das Niveau der Flüssigkeit in der Pipette bis unterhalb der Marke herabsinken.

Apparat von Gay-Lussac. Die von mir soeben beschriebenen Apparate führen nach meiner Erfahrung einestheils zu einer größeren Genauigkeit, während sie andererseits in Betreff der Bequemlichkeit und leichten Handhabung nicht hinter den Gay-Lussac'schen zurückstehen, welche in seiner bereits angeführten Schrift beschrieben und auch in dem Traité de Chimie von Pelouze und Fremy, sowie in Mohr's Titrirmethode u. s. w. abgebildet sind.

Gay-Lussac's Füllapparat besteht in einem Gefäße, aus welchem die Normalkochsalzlösung von oben in die Pipette gelangt. Die obere Röhre der Pipette muß daher sehr

weit sein, wodurch es auf der andern Seite unmöglich wird, genau abzulesen. Je enger diese Röhre ist, desto schärfer kann man ablesen; und hierauf kommt es grade sehr an.

Mohr (Titrirmethode, 2. Abthlg., S. 47) hat aus diesem Grunde an der untern Röhre der Pipette ein seitliches Röhrchen angebracht, an welches ein nach dem Gefäße mit der Normalkochsalzlösung führendes, mit einem Quetschhahne versehenes Kautschukrohr befestigt ist. Durch diese Einrichtung bin ich auf die Idee des oben beschriebenen Apparates geführt worden. Die Gay-Lussac'sche Methode, die Pipette zu füllen, hat den Nachtheil, daß sich dabei die ganze Innenfläche des obersten Theiles der Pipettenröhre mit der Normalkochsalzlösung benetzt, welche nur langsam herabsinkt. Der Apparat von Mohr, welcher den Quetschhahn an dem untern Ende der Pipette trägt, und die Art und Weise, wie er operirt, indem er die Normallösung von einer Marke bis zur andern abfließen läßt, muß wegen des Nachfließens der Lösung zu noch größeren Fehlern Veranlassung geben. Nach meinem Verfahren aber wird nur ein sehr kleiner Theil des oberen Endes der Pipettenröhre oberhalb der Marke von der Flüssigkeit benetzt.

Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren verschließt man das untere Ende der festgeklemmten Pipette mit dem Finger, sobald durch das Oeffnen eines Hahnes die Normalkochsalzlösung oben einfließt. Die Röhre der Pipette muß daher weit genug sein, um die Flüssigkeit hinabsinken und die Luft gleichzeitig darin in die Höhe steigen zu lassen. — Wenn die Pipette bis über die Marke gefüllt ist, so verschließt man den Zuleitungshahn und preßt an das untere

Ende der Pipette ein mit Linnen überzogenes Schwämmchen an. Hierauf öffnet man nur sehr wenig, um Luft einströmen, und die Normalkochsalzlösung bis an die Marke abfließen zu lassen. Nachdem dies geschehen ist, entfernt man das erwähnte Schwämmchen, und die Pipette ist alsdann soweit vorbereitet, daß man ihren Inhalt in die Probirflasche entleeren kann.

Ich habe auch gegen dieses Schwämmchen mein Bedenken. Abgesehen davon, daß bei dem Abfließenlassen mittelst des Schwämmchens etwas von der stärkeren oder schwächeren Normalkochsalzlösung (von der Concentration der vorhergehenden Operation) an dem Ende der Pipette haften bleiben kann, bleibt jedenfalls noch der Uebelstand zurück, daß das Schwämmchen, bei Wiederholung der Probe, bald etwas mehr, bald etwas weniger von der Flüssigkeit aus der Mündung der Röhre aufsaugt. Dies ist gar nicht zu vermeiden, weil das Schwämmchen trotz des Linnenüberzuges keine homogene Oberfläche darbietet.

Mohr (l. c. S. 46) empfiehlt, die Mündung der Pipette mit Fett oder Paraffin zu bestreichen. In diesem Falle aber kann man keine ganz ausfließende Pipette gebrauchen. Denn wenn es auch ganz richtig ist, daß bei Anwendung von Fett kein Tropfen an der Röhre hängen bleibt, so kann doch sicherlich immerhin ein, bisweilen sehr beträchtlicher Theil eines Tropfens daran haften. Dieser Theil hängt nämlich nicht an dem Fette, sondern an der Flüssigkeitssäule im Innern der Röhre. Man wird daher sowohl vor als während der Entleerung einen beträchtlichen Fehler begehen können. Ein Bestreichen der Mündung mit Fett ist

durchaus nicht zu empfehlen, allein ohne Anwendung dieses Mittels ist es nicht möglich, die vollständig ausfließende Pipette genau zu füllen.

Anstatt des oben beschriebenen Tropfapparates empfiehlt Gay-Lussac zur Aufnahme der Zehntelkochsalzlösung kleine Handpipetten, welche bis zu einer bestimmten Marke 1 CC. Lösung enthalten. Man kann vermittelst derselben auf einmal 1 CC. ausfließen oder austropfen lassen. Allein es sind Saug- oder sogenannte Stechpipetten, und müssen daher in die Flüssigkeit eingetaucht werden; ferner müssen sie jedesmal, nachdem sie vollgesogen sind, abgestrichen werden, wenn man nicht auf ½ Tropfen ungenau arbeiten will. Aus diesen Gründen müssen dieselben, der Genauigkeit wegen, meinem Apparate nachstehen. Und in Betreff der bei Weitem bequemeren und leichteren Handhabung meines Tropfapparates wird man keinen Augenblick in Zweifel sein.

Mohr (l. c. S. 34) spricht zwar von der Verschiedenheit der Tropfen, welche aus verschiedenen Oeffnungen resultiren, allein des erwähnten Uebelstandes gedenkt er nicht. Und doch verhält sich die Sache in der That so. Von einer in eine Flüssigkeit getauchten Pipette fließt jene, so lange die Röhre auswendig noch sehr feucht ist, sowohl von Außen, als auch von Innen an der Röhre hinab. Wenn einmal die äußerste Schichte abgetropft ist, so bilden sich nachher größere Tropfen, als am Anfang. Durch das jedesmalige Abstreichen der Pipette begegnet man diesem Uebelstande nur theilweise, indem sich die austretenden Tropfen

mehr oder weniger an der äußersten feuchten Wand der Röhre in die Höhe ziehen.

Nach Mohr gehen gewöhnlich 24 bis 26 Tropfen auf 1 CC. Er nimmt durchschnittlich 25 an und bleibt daher in Betreff eines Tropfens, welcher zuviel ist, in Unsicherheit. Dies kann aber vermittelst des Tropfapparates vermieden werden.

Man überzeugt sich leicht, daß die Zahl der auf 1 CC. gehenden Tropfen zwischen 15 und 30 variiren kann. Wenn man sich daher nicht von dem jedesmaligen Werthe der Tropfen überzeugt hat, und sich nicht bei jeder Probe wiederholt davon überzeugt, so ist das Tröpfeln eine schlechte Methode. Das Tröpfeln muß ein genaues Messen sein; ist dies aber nicht der Fall, so müssen die Resultate ungenau ausfallen. Der beschriebene Tropfapparat gestattet eine solche Genauigkeit, und gewährt dabei eine so bequeme und leichte Handhabung, daß er in dieser Beziehung nicht das Geringste zu wünschen übrig läßt.



Fig. 20.

Probirflaschen. Die zum Probiren bestimmten titrirten Flüssigkeiten müssen in Flaschen von hellem Glase, welches frei von Streifen und Knoten ist, aufbewahrt werden. Sie haben reichlich 200 CC. Capacität, und sind durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen, der in eine Spitze ausläuft, Fig. 20. — Die Fla-

schen sind in inwendig geschwärzte Kapseln eingepaßt, die ich nicht weiter zu beschreiben nöthig habe.

Unmittelbar nach Beendigung der Proben müssen diese Flaschen jedesmal entleert und gereinigt werden. Um dieselben vollständig hell erhalten zu können, sind sie aus weichem Glase verfertigt, welches für Säuren auf die Dauer nicht unangreifbar ist. Nach einiger Zeit erhalten diese Flaschen, wenn man die Flüssigkeit darin stehen läßt, an der Grenze des Flüssigkeitsniveau's einen mehr oder weniger matten Rand, wodurch das Erkennen der letzten Spuren eines Niederschlages beeinträchtigt wird. Grade an dieser Stelle muß aber das Glas vollkommen hell sein, wenn anders ein scharfes Unterscheiden eines Niederschlages möglich sein soll.

Schüttelvorrichtung. Handelt es sich nur um einige Proben, so schüttelt man die in der Kapsel befindlichen und gegen das Licht wohl verwahrten Flaschen (S. 23) mit der Hand; hat man dagegen viele Proben auf einmal in Arbeit, so läßt sich dies nicht so ausführen. Die von Gay-Lussac zu diesem Zwecke empfohlene Schüttelvorrichtung habe ich durch folgende ersetzt. Auf einem Tische ist ein nach oben zugespitzter, 0,2^{m} hoher Block befestigt. Ein Brett von 1^{m} Länge und 0,15^{m} Breite ist im Mittelpunkte durch ein Scharnier um diesen Block beweglich. Die Enden des Brettes sind mit runden Handhaben versehen. Die eine Hälfte dieses im Mittelpunkte auf und nieder bewegbaren Brettes steigt in die Höhe, wenn die andere niedergeht. An das Ende des Brettes, wo sich die Handhaben befinden, schraubt man zu beiden Seiten quer über das

Brett einen hölzernen Kasten. Jeder dieser beiden Kasten kann sechs Probirflaschen mit ihren Kapseln in sechs Gefachen aufnehmen; so daß man also jedesmal 12 Flaschen unterbringen kann. Die Gefache sind mit Tuch ausgefüttert, um das harte Anstoßen zu mildern.

Während des Schüttelns müssen die Stöpsel der Flaschen fest angedrückt werden und die Flaschen selbst müssen sich leicht aus den Gefachen herausnehmen lassen. Diesen doppelten Zweck erreicht man am einfachsten, wenn man einen dicken, schwarzen Tuchlappen, welcher oben mit einem Streifen von vulkanisirtem Kautschuk versehen ist, über die Kasten ausspannt und mittelst Schrauben daran befestigt. Hierdurch werden die Stöpsel während des Schüttelns fest auf die Flaschen aufgedrückt; das Anstoßen der Flaschen wird vermieden und das Herausnehmen derselben läßt sich leicht bewerkstelligen.

Dieser wenig kostspielige Apparat hat mir bei dem Schütteln der Flaschen sehr gute Dienste geleistet und ist vollkommen zweckentsprechend.

Der Apparat wird mit einer Hand in Bewegung gesetzt, ohne daß man dabei besonders ermüdet, und veranlaßt nicht das geringste Geräusch. Eine Abbildung halte ich für überflüssig. Die Grundlage des ganzen Apparates bildet ein kleines Schaukelbrett. Man wählt dasselbe bei hinreichender Stärke so leicht wie möglich, und schüttelt durch langsame Bewegung. Ein heftiges Schütteln ist überflüssig.

Zweites Kapitel.

Die zum Probiren erforderlichen Substanzen.

Reines Silber. Wenn das Kochsalz den Maaßstab zur Bestimmung des Silbergehaltes abgiebt, so ist doch nur das chemisch reine Silber im Stande, uns zu überzeugen, ob dieser Maaßstab selbst richtig ist. Hierin besteht eben der Vorzug des Probirens auf nassem Wege, daß man das zu bestimmende Silber stets durch dieselbe Substanz niederschlägt, deren Stärke man jedesmal untersuchen kann, indem man dabei das chemisch reine Silber zu Grunde legt.

Wenn nun hier von reinem Silber die Rede ist, so muß man mit diesem Ausdrucke eine sehr strenge Bedeutung verknüpfen. Das Silber nämlich, welches dazu dienen soll, den Silbergehalt einer Legirung zu bestimmen, welcher durch Fällen mit Kochsalz angezeigt wird, darf keine Spur fremder Bestandtheile enthalten. Man darf sich hier in keiner Beziehung eine Uebertretung zu Schulden kommen lassen. — Enthält z. B. das reine Silber etwas Chlorsilber, so wägt man dieses mit und bringt es als Silber in Rechnung; durch die Kochsalzlösung kann es nicht angezeigt werden. Beträgt z. B. der Gehalt an Chlorsilber 1 Milligrm. in 1 Grm. Silber, und schlagen 100 CC. Normallösung grade sämmtliches Silber genau nieder, so ist die Normallösung =999, während man sie =1000 schätzt. — Ganz derselbe Fall tritt bei einem Gehalt von Kupfer, Eisen, Kohle, Sand u. s. w. ein. Das Quecksilber erhöht den Feingehalt des Silbers scheinbar.

Man hat eine Menge von Vorschriften zur Darstellung chemisch reinen, zur Silberprobe brauchbaren Silbers mitgetheilt. Ich halte es für angemessen, hier eine kurze Uebersicht über diesen Gegenstand zu geben.

Vorher noch eine allgemeine Bemerkung. Man muß bei der Darstellung chemisch reinen Silbers stets von einer klaren Lösung des Silbers in Salpetersäure ausgehen, und darf keiner unlöslichen Silberverbindung, wie dieselbe auch heißen mag, trauen. Es kann nämlich möglicher Weise Gold, aber außerdem auch noch mancher andere unlösliche Körper darin enthalten sein. Gewöhnliches Werksilber wird in Salpetersäure aufgelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und längere Zeit stehen gelassen, um zu sehen, ob sich etwas daraus abgesetzt hat. Wenn dies der Fall ist, so gießt man nicht blos vollkommen klar ab, sondern thut am besten, zu filtriren.

Diese klare Flüssigkeit enthält nun Metalle in Auflösung, und zwar muß man annehmen, daß alle nur möglichen, mit dem Silber legirbaren und in Salpetersäure auflöslichen Metalle darin zugegen sind.

Um nun hieraus reines Silber zu gewinnen, versetzt man die salpetersaure Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt damit, und gießt nach dem Erkalten und vollständigen Absetzen des Chlorsilbers die klare Flüssigkeit ab. Durch die Chlorwasserstoffsäure wird zwar etwas Silber gelöst, allein diesen Verlust übersieht man. Kochsalz darf zur Fällung des Chlorsilbers nicht verwendet werden; man würde alsdann keine Sicherheit in Betreff der Reinheit des Chlorsilbers haben, indem z. B. Chlorblei in bloßem Was-

ser viel weniger löslich ist, als in Salpeter-Salzsäure. Ebenso wenig werden Wismuth und Antimon durch Kochsalz beseitigt (S. 164 u. 169). Das durch Chlorwasserstoffsäure gefällte Chlorsilber wird einige Male mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, worauf man es jedesmal klar absetzen läßt, und mit warmem Wasser auswäscht, bis die saure Reaction verschwunden ist. — Auf diese Weise erhält man mit einem Male reines Chlorsilber, und aus diesem kann man ebenso rasch und einfach reines Silber darstellen. — Eisen, Kupfer, Blei, sogar Quecksilber, sowie auch Palladium, Platin, Wismuth und Zink werden alle auf diese Weise in Lösung gebracht, so daß man das Chlorsilber von denselben befreit erhält. Gold, Zinn, Antimon, Schwefelsilber werden von der Salpetersäure nicht aufgelöst. Wenn aber etwa Spuren derselben dem Auge entgangen sein sollten, was bei großen Mengen von Lösung nicht unmöglich ist, so würden sich diese doch jedenfalls in dem verdünnten Königswasser aufgelöst haben.

Das Verfahren, bei der Darstellung chemisch reinen Silbers das Chlorsilber durch Kochsalz niederzuschlagen, muß gänzlich verlassen werden. In der That ist durchaus kein Grund vorhanden, warum man nicht Chlorwasserstoffsäure gebrauchen sollte, zumal man damit sogleich ein reines Produkt erzielt. Ebenso verkehrt ist und bleibt es, wenn man das von der gewöhnlichen Silberprobe herrührende Chlorsilber nur einfach auswaschen wollte, um es alsdann sofort zur Darstellung chemisch reinen Silbers zu verwenden. Man kann unmöglich bei jeder Probe einer Silberlegirung, welche Spuren von vielerlei Metallen enthalten

kann, so scharf beobachten, daß man die unbedeutendsten Spuren ungelöster Stoffe in der Probirflasche entdecken könnte. Wenn man daher die ganze Masse des von solchen Proben herrührenden Chlorsilbers sammelt, so hat man darin auch sämmtliche Stoffe, die bei den einzelnen Proben entweder ungelöst zurückblieben, oder durch den Zusatz des Kochsalzes erst unlöslich wurden. Ein solches Chlorsilber erfordert daher ein viel sorgfältigeres Reinigen, als wenn man ein einziges Stück Silber, wie es im Handel und Verkehre vorkommt, aufgelöst hat. Nöthigenfalls kann man eine Probe desselben qualitativ untersuchen, und dann das nöthige Verfahren zur Abscheidung nachtheiliger Stoffe einschlagen. Das aus sämmtlichen gewöhnlichen Silberproben resultirende Chlorsilber hat durchaus nichts Empfehlenswerthes, da es unreines Chlorsilber ist. Das von den Controlversuchen herrührende Chlorsilber ist hiervon natürlich ausgenommen.

Nachdem man nun auf die beschriebene Weise reines Chlorsilber erhalten hat, muß dasselbe zersetzt werden. Es fehlt allerdings nicht an den verschiedensten Methoden, diesen Zweck zu erreichen, allein brauchbare Methoden sind keineswegs in Ueberfluß vorhanden.

Ich will die bekannten Verfahrungsarten besprechen, und dabei immer von c h e m i s c h r e i n e m Chlorsilber ausgehen. Sämmtliche Methoden bringe ich in 2 Abtheilungen, erstens: Reduction des Chlorsilbers zu Silber, wobei letzteres als metallisches Pulver erhalten wird, und zweitens: Reduction zu einem Regulus.

Das erste Verfahren ist unstreitig das vorzüglichste und

trotzdem befolgt man dasselbe nicht. Es verdient aus dem Grunde den Vorzug, weil es in vielen Fällen, und zwar auf sehr leichte und bequeme Weise, ganz reines Silber liefert, aber ganz besonders deshalb, weil man dabei keines Tiegels bedarf, welcher das Silber leicht verunreinigen kann. Daß man dasselbe jedoch nicht befolgt, liegt darin begründet, daß man das Silber beim Probiren in Stücken, und nicht in Pulverform verlangt.

Das Eine schließt indessen das Andere nicht aus. Hat man reines pulverförmiges Silber, so hat das Zusammenschmelzen, selbst wenn man noch gleichzeitig eine Reinigung damit verbinden muß, gar keine Schwierigkeit. Denn da man bereits das metallische Silber, und zwar in einem kleinen Volumen hat, so kann man sich zur Darstellung eines Regulus eines verhältnißmäßig kleinen Tiegels bedienen. Und wenn man etwa fürchtet, daß das metallische Pulver noch Partikelchen von Chlorsilber eingemengt enthält, so kann man dasselbe mit ein wenig Soda mengen und zu einem Regulus zusammenschmelzen. — Ich bin daher weit davon entfernt, jede Methode, welche das Silber in Form eines metallischen Pulvers liefert, zu verwerfen, wiewohl ich recht gern zugebe, daß sie keineswegs alle brauchbar sind.

Außer den Verunreinigungen, welche von dem Tiegel in das reine Silber übergehen können, bietet auch die Gießform eine zweite Quelle von Verunreinigung dar. Man gießt nämlich das geschmolzene Silber zu einem Stäbchen, um dieses nachher zu hämmern und zu plätten. Wenn daher auch das ganze Verfahren bis dahin der Art war, daß

man reines Silber erhalten mußte, so kann dasselbe doch noch zuletzt beim Gießen verunreinigt werden. Eine andere Veranlassung zu Verunreinigungen kommt bei Erwähnung der einzelnen Methoden näher zur Sprache.

Pulverförmiges Silber. Die am wenigsten empfehlenswerthe Methode ist wohl die von Gregory. Er stellt durch Kochen feuchten Chlorsilbers mit Kalilauge von 1,25 spec. Gew. Silberoxyd dar, wäscht dasselbe aus, trocknet und schmelzt es für sich, oder mit Soda gemengt. Vor allen Dingen geht die Reduction nicht leicht von Statten, und bietet namentlich bei größeren Mengen bedeutende Schwierigkeiten.

Cassaeca vermeidet das Kochen (Compt. Rendus, T. 32, p. 686) durch einen Zusatz von Zucker, wobei er das Ganze, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden in einem Glase stehen läßt. Pelouze erwähnt (l. c. p. 688), daß Levol dieses Verfahren bereits in der Münze zu Paris eingeführt habe, daß er aber das Gemenge einige Zeit kochen lasse.

Böttger (Dingler, Polyt. Journ., Bd. 136, S. 158) kocht das Chlorsilber mit Honig und Soda. — Ueber das Reinigen dieser verschiedenen Silberpulver siehe weiter unten.

Pulverförmiges Silber kann ferner erhalten werden, wenn man Chlorsilber mit verdünnter Schwefelsäure mengt, und mit Eisen oder Zink einige Tage ruhig stehen läßt. Es bildet sich hierbei Chloreisen oder Chlorzink und metallisches Silber scheidet sich aus. Man nimmt dazu schwedisches Stabeisen, oder Stückchen von destillirtem Zink, und entfernt die übrigbleibenden Eisen- oder Zinkstückchen. Das

Silberpulver wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit reinem Wasser ausgekocht. — Auch hier können dem Silber Spuren von Chlorsilber beigemengt sein, namentlich, wenn das Eisen oder Zink ganz verschwunden war.

Sehr empfehlenswerth ist das Verfahren von Brunner (Poggend., Annalen, Bd. 85, S. 462), weil dabei der Contact mit allen andern Metallen, sowie überhaupt mit allen anderen Stoffen, die Schwefelsäure ausgenommen, vermieden wird. Letztere aber kann man vollständig frei von Metallen erhalten. Er überzieht eine Silber- oder Platinschale auswendig mit Wachs, so daß 1 bis 2 Zoll von der Mitte des Bodens an davon frei bleiben. In diese Schale wird reines Chlorsilber gebracht und mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser befeuchtet.

Auf den Boden einer irdenen Schale legt man eine Platte Zinkamalgam, übergießt dieselbe gleichfalls mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und stellt hierauf die Silberschale mit dem Chlorsilber auf das Zinkamalgam, so daß die Schale vollständig unter das Niveau der Flüssigkeit taucht. Die Zersetzung beginnt augenblicklich und verbreitet sich vom Rande nach der Mitte des Chlorsilbers. In 24 bis 48 Stunden ist dieselbe beendigt.

Diese Art der Zersetzung geht sehr leicht von Statten, und wenn man ursprünglich reines Chlorsilber anwandte, so ist keine andere Verunreinigung des Silbers möglich, als die durch etwas unzersetzt gebliebenes Chlorsilber.

Reines Silber erhält man, nach Mohr, durch Zersetzung von reinem Chlorsilber mittelst des galvanischen

Stromes. Man bringt das Chlorsilber, noch feucht, in ein Gefäß ohne Boden, welches mittelst einer Blase geschlossen ist. Dieses Gefäß stellt man in ein anderes, worin sich verdünnte Schwefelsäure befindet, giebt in das letztere ein Stück Zink und in das erstere ein Stück Silber, und verbindet beide durch einen Kupferdraht.

Das so abgeschiedene Silber wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure, und hierauf mit reinem Wasser ausgekocht. — In diesem Zustande ist es indessen noch nicht brauchbar, da es immer noch Theilchen von Chlorsilber enthalten kann. Man digerirt es daher mit Ammoniakflüssigkeit und wäscht nochmals mit Wasser aus.

Es lassen sich auf keine Weise Spuren eines fremden Metalles mehr darin entdecken.

Wenn man das so erhaltene Silber zuerst zusammenpreßt und hierauf mit dem Hammer klopft, so läßt es sich in compactem, zum Wägen sehr brauchbaren Zustande erhalten. Allein zur Verwendung bei der Probe verlangt man das Silber in dünnen Streifen. Zu diesem Zwecke muß es daher geschmolzen und geplättet werden, weshalb in diesem Falle die Behandlung mit Ammoniak überflüssig ist. Man mengt es alsdann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, trocknet und schmelzt die Masse. — Ueber die von dem Schmelztiegel und der Gießform herrührenden Uebelstände spreche ich weiter unten.

Regulus. Es giebt wiederum verschiedene Methoden, aus reinem Chlorsilber unmittelbar einen Regulus von Silber darzustellen.

Mohr zersetzt das Chlorsilber durch Erhitzen mit cal-

cinirter Soda in einem Tiegel mit Sand. Die Reduction erfolgt sehr leicht, allein das erzielte Produkt ist wieder metallisches Pulver.

Gay-Lussac bewirkt die Zersetzung durch Schmelzen mit einem Gemenge von Kreide und Kohle in einem hessischen Tiegel. Dieses Verfahren ist ganz allgemein verbreitet. Jedenfalls scheint mir ein hessischer Tiegel verwerflich zu sein; die Kosten eines Porzellantiegels sind so groß nicht; aber wäre derselbe auch noch so kostspielig, so muß jedenfalls reines Silber erzielt werden. — Die dem Gemenge zugesetzte Kohle bildet mit der Kohlensäure der Kreide Kohlenoxyd, CO, welches nebst dem Sauerstoffe des Kalks entweicht, während sich Chlorcalcium bildet, welches, im geschmolzenen Zustande mit Kalk zu einem Oxychloride verbunden, das Silber bedeckt.

Nach Gay-Lussac selbst (l. c. p. 48) hat das so erhaltene Silber einen Feingehalt von 999 bis 1000 Milligr.; man bleibt also über $\frac{1}{1000}$ im Ungewissen. — Chaudet (l. c. p. 29) giebt an, daß der Gehalt nur 998 Milligr. betrage, daß aber bei Wiederholung der Operation ganz reines Silber erhalten werde. Das Letztere versichert auch Pelouze (Traité, 2. édit. T. 3, p. 338).

Man überzeugt sich leicht, daß auf diese Weise stets etwas Eisen in dem Silber bleibt. Dies ist sogar in dem so erhaltenen Silber der Fall, wenn dasselbe nochmals mit Borax umgeschmolzen ist.

Die Mischung besteht, nach Gay-Lussac, in 100 Thln. Chlorsilber, 70,4 Thln. Kreide und 4,2 Thln. Kohle. Anstatt der Kreide kann man auch Kalk anwenden, und

braucht in diesem Falle so viel weniger, als das Gewicht der in der Kreide enthaltenen Kohlensäure beträgt. Man trägt das Gemenge nach und nach mittelst eines Silber-Spatels oder Löffels in den rothglühenden Tiegel. Weder Tiegel, noch Kohle, noch Kreide oder Kalk besitzen die zu einem solchen Zwecke erforderliche Reinheit.

Das folgende Verfahren halte ich unter allen bis jetzt genannten für das beste. Man mengt hiernach reines, auf obige Weise erhaltenes, noch feuchtes Chlorsilber mit reinem kohlensaurem Natron in Pulverform. Das letztere wird durch wiederholtes Umkrystallisiren, unter Vermeidung der Bildung großer Krystalle, gereinigt. Man trocknet das Gemenge, unter fortwährendem Umrühren, in einer Schale und bringt es nachher in einen mit Deckel versehenen Porzellantiegel. Auf 3 Thle. Chlorsilber sind 1½ Thle. gut getrocknete Soda erforderlich. Anfangs erhitzt man das Gemenge sehr gelinde, damit durch die entweichende Kohlensäure kein Verlust an Silber entsteht. Allmälig steigert man die Temperatur bis zur Glühhitze und endlich bis zum Schmelzen des Silbers, welches mit dem entstandenen Chlornatrium bedeckt bleibt.

Hat man große Quantitäten auf einmal zu verarbeiten, so trägt man das Gemenge am besten nach und nach mit einem silbernen Spatel in den zum Glühen erhitzten Tiegel.

Verlangt man nun einen Regulus, so schlägt man den Tiegel in Stücken; will man jedoch das Silber in Gestalt eines kleinen Zaines, so gießt man die geschmolzene Masse in eine Form von Pfeifenerde.

Anstatt dieser Gießform gebraucht man auch wohl eine

Masse, die aus Brüsseler Erde mit Syrupwasser angemacht und dann getrocknet ist; Pfeifenthon verdient jedoch den Vorzug. — Im letzteren Falle hat man nicht immer nöthig, den kleinen Silberbarren zu glühen, und noch glühend in verdünnte Schwefelsäure zu bringen. Sehr häufig reicht ein Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, oder ein Scheuern mit Sand, Abspülen mit Wasser und Abtrocknen schon hin.

Nach Mohr (l. c. S. 38) verwendet man mit gutem Erfolge eine Gießform aus Sand. Allein es kann von diesem Sande leicht ein Körnchen von dem geschmolzenen Silber aufgenommen und möglicherweise später nicht mehr entdeckt werden.

Der erhaltene Barren muß eine möglichst glatte Oberfläche besitzen.

Ist die Oberfläche nicht vollkommen rein, so müssen die unreinen Theile entfernt werden. Der Barren wird außerdem weiter ausgeplättet zu dünnen, schmalen Streifchen.

Das auf erwähnte Weise bereitete Silber enthält keine Spur Eisen oder irgend einen andern fremden Körper in nachweisbarer Menge. Man darf indessen kein einziges Stückchen Silber in Gebrauch nehmen, ohne dasselbe vorher auf die möglicherweise anwesenden Metalle, namentlich auf Eisen und Kupfer, untersucht zu haben.

Vor wie nach bleibt Eisen der schlimmste Feind, und nicht blos das von den Reductionsmitteln, dem Tiegel und der Gießform herrührende Eisen, sondern auch von den beim Anfassen des Tiegels verwendeten Zangen kann etwas in das Silber übergehen; und ist das Silber geschnitten, ge-

hämmert oder gefeilt worden, so können die dabei verwendeten Instrumente noch zur Verunreinigung mit Eisen beitragen. In den letzteren Fällen ist ein starkes Abkratzen mit einem Messer von hartem Stahl hinreichend, aber auch unerläßlich.

Kann der erhaltene Regulus oder auch das metallische Pulver möglicherweise noch eisenhaltig sein, so erhält man jedenfalls ein Silber von ausgezeichneter Reinheit, und namentlich völlig frei von Eisen, wenn man dasselbe nochmals mit Salpeter und Borax in einem Porzellantiegel umschmelzt, welcher sich in einem mit Sand gefüllten hessischen Tiegel befindet *), der mit einem Deckel versehen ist. Nachdem man dieses Silber in eine trockene und heiße Form von Pfeifenthon ausgegossen und mit reinem Wasser abgespült hat, läßt es in Bezug auf Reinheit Nichts zu wünschen übrig, und empfiehlt sich überdies schon durch seinen ausgezeichneten Glanz.

Die absolute Reinheit des auf diese Weise durch Umschmelzen des noch eisenhaltigen Silbers mit Salpeter erhaltenen Produktes hat mich darauf geführt, das Chlorsilber unmittelbar durch Schmelzen mit Salpeter zu reduciren. Es gelingt in der That sehr gut, mit einem Male chemisch reines Silber von ausgezeichnetem Glanze zu erhalten. Allein bei einer gewissen Periode der Wechselwir-

*) Damit dieser Sand beim Gießen nicht mit ausfließt, ist es zweckmäßig, vor dem Schmelzen eine Lage Borax darauf zu bringen, wodurch die Oberfläche fest zusammenbackt. Auf diese Weise dauert ein solches System von Tiegeln unbegrenzt lange. Was ist daher noch gegen einen Porzellantiegel einzuwenden?

kung findet hierbei eine so heftige Gasentwickelung statt, daß man bei einem nicht sehr geräumigen Tiegel Gefahr läuft, daß die Masse übersteigt. Man muß daher das Gemenge aus gleichen Theilen Chlorsilber und Salpeter in kleinen Portionen nach und nach mittelst eines Silberspatels in den glühenden Tiegel eintragen.

Wenn man endlich dem Gemenge von Chlorsilber und Soda ¼ Thl. Salpeter zusetzt, so erhält man ebenfalls auf einmal ganz reines und eisenfreies Silber.

Man hat daher, außer der Anwendung von Kreide und Kohle, noch hinlängliche Auswahl.

Gegossene Silberbarren können, insofern sie keine reine Oberfläche besitzen, mit Borax und etwas Salpeter umgeschmolzen werden. Ein geringer Zusatz von Salpeter ist stets wünschenswerth; denn man muß jedesmal die Möglichkeit einer Verunreinigung des Silbers durch Spuren von Eisen voraussetzen.

Ohne Zweifel wird man durch Granuliren des Silbers, indem man die geschmolzene Masse in einem dünnen Strahle in Wasser ausgießt, sehr gute Resultate erzielen, und namentlich dadurch die Verunreinigung durch die Gießform vermeiden. Man kocht das granulirte Silber noch einmal mit verdünnter Schwefelsäure auf, wäscht es mit Wasser ab, und trocknet dasselbe. Es hat gar keine Schwierigkeit, das Silber hierbei so zu vertheilen, daß es zur Wägung für die Controlproben ganz geeignet ist. — Da indessen die Oberfläche nicht abgekratzt werden kann, und das Silber, wenn es der Luft ausgesetzt ist, sich leicht mit einem Häutchen von Schwefelsilber bedeckt, so muß dasselbe sehr

sorgfältig in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden.

Es giebt in der That wenige Metalle, die auf so einfache Weise chemisch rein erhalten werden können, als das Silber.

Das gewöhnliche Verfahren, die Reinheit des Silbers auf nassem Wege auf zuverlässige Weise zu untersuchen, ist durchaus verwerflich. Das sicherste Kennzeichen für seine Reinheit ist das negative Verhalten aller übrigen, zur Erkennung der andern Metalle dienenden Reagentien. Außerdem kann man alsdann zur Bestätigung noch eine volumetrische Analyse machen. Allein wer ist im Stande, eine solche Schärfe durch Titriren zu erreichen, als die Reaction des Rhodankaliums auf Eisen gewährt, oder die des Schwefelwasserstoffes auf Kupfer, Blei und viele andere Metalle?

Das Probiren der Reinheit des Silbers auf maaßanalytischem Wege hat in meinen Augen wenig Werth. Oder macht man etwa keine Fehler nach dieser Methode? Arbeitet man etwa mit absoluter Genauigkeit?

Noch eine Bemerkung über einen Körper, welcher das reine Silber bei der Reduction mittelst Kohle verunreinigen kann.

Silber und Kohlenstoff verbinden sich mit einander. Regnault stellte ein Silbercarburet, $Ag\,C_2$, dar, welches also auf 1350 Thle. Silber 150 Thle. oder 11 Proc. Kohlenstoff enthält, durch Erhitzen von äpfelsaurem Silberoxyd (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 19, S. 153). Gerhardt und Cahours erhielten durch Erhitzen von cuminsaurem Silberoxyd ein anderes Silbercarburet, $Ag\,C$; das

letztere besaß eine gelbe Farbe und enthielt 5,5 Proc. Kohlenstoff.

Es ist überdies eine bekannte Thatsache, daß organische Silbersalze nach dem Verbrennen, wenn das Silber nicht längere Zeit an der Luft geschmolzen wurde, kohlenstoffhaltiges Silber zurücklassen, sodaß nach Auflösung des Silbers in Salpetersäure Kohlenstoff ungelöst zurückbleibt (Otto, Lehrbuch, Bd. 2, Abthlg. 3, S. 728; Berzelius, Lehrbuch, Bd. 2, S. 511).

Die Gay-Lussac'sche, sowie überhaupt jede andere Methode das Silber unter Anwendung von Kohle zu reduciren, verursacht ein Einschmelzen von Kohlenstoff in das Silber und die Bildung einer gewissen Menge Kohlenstoffsilbers. — Dies ist nicht blos hier bei der Darstellung im Uebrigen reinen Silbers der Fall, sondern jedesmal, wenn Silber oder Silberlegirungen unter Anwendung von Kohle geschmolzen werden.

Es hält schwer, kleine Mengen von Kohlenstoff in dem Silber nachzuweisen, da die Salpetersäure, worin das Silber aufgelöst wird, zugleich auch den Kohlenstoff oxydirt und unter anderen Apocrensäure daraus bildet, welche in dieser geringen Quantität von der Salpetersäure aufgelöst wird, wenn nicht etwa der Kohlenstoff schon durch die concentrirte Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt wurde, welche dann in Gasform entwichen ist. Auch selbst, wenn die zur Auflösung des Silbers verwendete Salpetersäure sehr verdünnt ist, läßt sie doch niemals den ganzen Kohlenstoffgehalt unverändert zurück.

Es muß daher unter andern der eingeschmolzene Koh-

lenstoff sein, welcher nach der Gay-Lussac'schen Methode in dem sonst reinen Silber eine Ungenauigkeit von $^1/_{1000}$ und, nach Chaudet, von $^2/_{1000}$ verursacht.

Bei den vielen vergleichenden Untersuchungen, welche ich zwischen dem nach der S. 272 dargestellten, und dem nach der Gay-Lussac'schen Methode erhaltenen Silber anstellen konnte, fand ich jedesmal den Feingehalt des ersteren höher, ohne daß deshalb die Menge des in dem Gay-Lussac'schen Silber enthaltenen Eisens diese Differenz hätte erklären können. Die Differenzen betrugen 0,3 bis 0,7 Milligr. Ich werde daher auch niemals ein nach der Gay-Lussac'schen Methode dargestelltes Silber zu meinen Controlproben verwenden.

Wie dem auch sei: jedenfalls ist die Kohle bei der Reduction sonst reinen Silbers nachtheilig, weil dadurch sowohl die Reduction als auch das Einschmelzen des Eisens in das Silber befördert wird. Außerdem ist aber auch die Kohle aus dem Grunde äußerst schädlich, weil sie eine beträchtliche Menge Kohlenstoffsilber zu bilden im Stande ist, ohne daß man ihre Gegenwart durch irgend ein zur Auffindung fremder Metalle dienendes Reagens nachweisen kann.

Aus diesen Gründen muß die Darstellung von reinem Silber durch Anwendung von Kohle nachdrücklich verworfen werden. Es kann Niemand wissen, eine wie große Menge Kohlenstoff von dem Silber aufgenommen worden ist, und daß in der That beim Schmelzen des Silbers mit Kohle letztere in das Silber übergeht, bedarf keiner näheren Erörterung mehr. Berzelius sagt (l. c.), daß schon

beim Schmelzen des Silbers unter einer dünnen Kohlenschichte die Bildung von Kohlenstoffsilber erfolge.

Es versteht sich ganz von selbst, daß man bei Anwendung eines kohlenstoffhaltigen Silbers zu der Controle stets zu hoch titrirt. Es handelt sich dabei weniger darum, durch welchen Körper das Controlsilber verunreinigt ist, als vielmehr darum, ob man überhaupt reines Silber habe.

Meines Erachtens ist die Beimengung von Kohlenstoff in dem Controlsilber ganz gewiß mit eine Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten der Silberproben verschiedener Beobachter. Ich habe diese Bemerkung deshalb hier noch aufgenommen, um die Aufmerksamkeit derer recht auf diesen Punkt zu lenken, denen es um Erzielung genauer Resultate zu thun ist.

Ich kann daher die Sache kurz in den Worten zusammenfassen, daß man von reinem Chlorsilber ausgehen und dieses in einem Porzellantiegel mit reiner Soda reduciren muß. Es ist weiter erforderlich, daß man, zur Verhütung des Uebergehens von Eisen, nur oxydirende, aber keine desoxydirenden Einflüsse zuläßt, und daß man die Anwendung von Kohle sorgfältig vermeidet, da diese die gefährlichste aller Beimengungen ist, insofern sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen wird.

Salpetersäure. Zur Auflösung des Silbers hat man reine Salpetersäure nöthig. Man kann zu diesem Zwecke ein Gemenge von Salpetersäure mit einer hinreichenden Menge von salpetersaurem Silberoxyd aus einem Kolben mit helmartigem Aufsatze abdestilliren. Die für die Silberprobe taugliche Salpetersäure darf weder mit Kochsalz,

noch mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag geben; sie muß außerdem wasserhell und farblos sein, und ein spec. Gewicht von 1,20 besitzen. Eine stärkere Säure eignet sich weniger gut zum Auflösen des Silbers, weil sie ein rasches Auskrystallisiren des salpetersauren Silberoxyds veranlaßt, was zwar für die Probe selbst keinen Nachtheil bringt, jedoch auch in keinem Falle in Bezug auf die Beschaffenheit des damit erhaltenen Chlorsilbers für vortheilhaft erachtet werden kann.

Gay-Lussac (l. c. p. 49) findet die Destillation der Chlorsilber enthaltenden Salpetersäure wegen des Stoßens beschwerlich, und empfiehlt daher, die chlorhaltige Salpetersäure mit einem geringen, aber bekannten Ueberschusse von Silberlösung zu versetzen, und das gebildete Chlorsilber durch Glaspulver zu filtriren, oder 10 bis 15 Tage lang zum Absetzen stehen zu lassen, und hierauf die klare Flüssigkeit mit einem Heber abzuziehen. Er läßt das überschüssige Silber in der Salpetersäure, und sagt, daß es ja nicht mehr als 1/200 Milligr. betrage. Allein woher weiß er dieses, da sich ja doch das Chlorsilber stets mehr oder weniger färben wird, wodurch Chlor entwickelt und die Menge des Silbers in der Lösung vermindert wird?

Wir müssen bei der Bereitung der Salpetersäure noch etwas länger verweilen.

Selbst durch Behandlung absolut chlorfreien Salpeters mit absolut chlorfreier Schwefelsäure mit einem Male chemisch reine Salpetersäure zu destilliren, ist leichter gesagt, als ausgeführt. — Man bedient sich deshalb der rohen Salpetersäure des Handels und reinigt diese, meistens durch

Destillation über salpetersaurem Silberoxyd. Allein Viele begnügen sich damit nicht, und es giebt Leute, welche behaupten, daß man auf diese Weise keine chlorfreie Salpetersäure erhalten könne. Diese Behauptung ist indessen sonderbar genug, da Nichts leichter ist, als auf diese Weise eine chlorfreie Säure zu erzielen.

Die Sache ist daher immer noch wichtig genug, um noch länger dabei zu verweilen, und namentlich die Umstände genauer zu ermitteln, welche hierauf Einfluß haben.

Ich übergehe dabei das Reinigen derjenigen rohen Salpetersäure, welche Jodsäure enthält, was bisweilen vorkommen kann, und beschränke mich auf chlorhaltige Säure, welche außerdem auch noch Schwefelsäure und Basen beigemengt enthält, also auf ganz gewöhnliche rohe Salpetersäure. — Läßt sich hieraus durch Destillation über salpetersaures Silberoxyd keine absolut chlorfreie Salpetersäure bereiten?

Nach der Angabe von Mohr wird Chlorsilber beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt und in der Vorlage eine chlorhaltige Salpetersäure erhalten, während dies, nach Wittstein, nur dann der Fall ist, wenn man ein durch das Licht bereits violett gefärbtes Chlorsilber hierzu verwendet (Pharm. Centr.-Blatt, 1848, S. 734).

Es wurde ganz weißes Chlorsilber, welches mit Wasser ausgewaschen war, dem aber doch absichtlich noch eine Spur salpetersaures Silberoxyd beigemengt gelassen wurde, bei Lichtabschluß mit absolut chlorfreier starker Salpetersäure der Destillation unterworfen. Das zuerst übergehende Destillat enthielt bereits eine Menge Chlor, dessen Quantität sich in

der Folge verringerte, aber doch lange Zeit hindurch sehr beträchtlich blieb.

So lange die Destillation fortgesetzt wurde, war das Chlorsilber vollständig weiß geblieben. Bei Untersuchung der in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit zeigte sich, daß darin eine bedeutende Menge salpetersaures Silberoxyd gebildet war.

Demnach besitzt die Salpetersäure in höherer Temperatur, besonders im concentrirten Zustande, wie die verdünnte Schwefelsäure, die Eigenschaft, das Chlorsilber zu zerlegen, und hieraus folgt dann weiter, daß es sehr schwierig ist, bei einmaliger Destillation von roher Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd den ganzen Chlorgehalt zurückzuhalten; es sei denn, daß man einen sehr großen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd anwendet. Die Menge des in der rohen Salpetersäure enthaltenen Chlors ist zu bedeutend. Wenn dagegen die rohe Säure nur wenig Chlor enthält, so bietet man, bei Anwendung einer großen Menge von salpetersaurem Silberoxyd, dem entweichenden Chlore in der erhitzten Flüssigkeit die erforderliche Menge Silber dar, und hält dasselbe somit zurück.

Ob man ein absolut chlorfreies Destillat aus der rohen Säure erzielen wird, hängt daher von zwei Bedingungen ab; nämlich es muß auf eine geringe Menge Chlor ein bedeutender Ueberschuß an Silber zugegen sein. — Da man nun manchmal eine sehr chlorhaltige rohe Säure in Arbeit nimmt, und selten einen großen Ueberschuß an Silber anwendet, so sieht man leicht ein, daß man durch einmalige Destillation in den seltensten Fällen zum Ziele kommen wird.

Das Verfahren, die rohe Säure mit salpetersaurem Silberoxyd zu mischen, den Niederschlag sich absetzen zu lassen und alsdann die Flüssigkeit mit dem Heber abzuziehen und der Destillation zu unterwerfen, ist in manchen Fällen, selbst wenn man das Gemenge im Dunkeln aufbewahrt hat, auch noch nicht zweckentsprechend. Jedenfalls aber führt dieses Verfahren eher zum Ziele; denn das Chlorsilber, nachdem es sich abgesetzt hat, und daher bei der Destillation nicht zugegen ist, kann dann auch in dem Kolben nicht zersetzt werden. Allein in der klaren, mit dem Heber abgezogenen Salpetersäure ist Chlorsilber aufgelöst (S. 24), und dieses letztere, wenn auch in noch so geringer Menge vorhanden, wird durch die heiße Salpetersäure zersetzt, und verunreinigt so das Destillat mit Chlor. Die Menge desselben kann, wie dies in der Natur der Sache begründet liegt, nur gering und begrenzt sein, und nicht mehr betragen, als aus der Zersetzung des aufgelösten Chlorsilbers resultiren kann. Wenn man hingegen die ganze Menge des aus der rohen Säure durch Silberlösung möglicherweise niedergeschlagenen Chlorsilbers, und demnach auch das ungelöst gebliebene, in dem Kolben erhitzt, so kann eine viel größere Quantität Chlorsilber in den Bereich der Zersetzung gezogen werden.

Man sieht daher ohne Weiteres aufs Klarste ein, daß von den beiden Methoden, aus roher Salpetersäure reine Säure darzustellen, diejenige verworfen werden muß, wonach man die mit salpetersaurem Silberoxyde versetzte rohe Säure der Destillation unterwirft. Nur die Methode kann empfohlen werden, wonach man die rohe Säure

mit Silberlösung versetzt, und nichts von dem in Form eines Niederschlages abgeschiedenen Chlorsilber in den Destillationsapparat bringt.

Allein dann wird doch immer noch das in Lösung befindliche Chlorsilber bei der Destillation zersetzt und liefert ein chlorhaltiges Destillat, wenn man nicht einen großen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügt, damit jedes freiwerdende Chlormolekül von einer Menge Molekülen von salpetersaurem Silberoxyd umgeben ist.

Wer auf die zuletzt erwähnte Weise keine absolut chlorfreie Salpetersäure erhalten hat, bei dem trägt übergroße Sparsamkeit die Schuld; denn er hat zu wenig Silber zugesetzt.

Da mir grade im Augenblick keine jodfreie rohe Salpetersäure zu Gebote stand, so versetzte ich reine Salpetersäure mit $1/_{20}$ starker Chlorwasserstoffsäure, fügte einen geringen Ueberschuß von Silberlösung hinzu, schüttelte um, filtrirte über Asbest und destillirte die klare Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd aus einem Kolben. Die in der Vorlage erhaltene Salpetersäure war absolut chlorfrei. Bei der ganzen Operation hatte das Licht freien Zutritt und das Silber war in großem Ueberschusse vorhanden.

Um sich von der gänzlichen Abwesenheit des Chlors in der Salpetersäure zu überzeugen, muß man Reagensgläser von absoluter Reinheit benutzen, die zuerst mit chlorfreiem destillirtem Wasser und dann mit Salpetersäure ausgespült sind. In diese Gläser gebe man 20 CC. der Salpetersäure

und versetze dieselben mit 20 Tropfen einer Zehntellösung, welche aus reinem Silber und reiner Salpetersäure bereitet ist. Die anfangs deutlich von einander unterscheidbare Flüssigkeitsschichte lasse man ruhig ½ Stunde lang auf der Säure ruhen. Man darf dabei an der Stelle, wo die beiden Flüssigkeiten an einander grenzen, nicht die geringste Spur einer Trübung bemerken, wenn man im hellen Tageslichte recht scharf hindurch auf einen schwarzen Grund blickt.

Wenn man auf diese Weise Spuren von Chlorsilber entdeckt, so untersuche man dieselbe Salpetersäure mit Zehntelkochsalzlösung. Man wird dann bisweilen einen Niederschlag beobachten, und sich zu überzeugen im Stande sein, daß während des Destillirens ein Ueberspritzen stattgefunden hat, indem das Destillat sowohl Silber, als auch Chlor enthält. Dieses Ueberspritzen kann sich ereignen, wenn man unvorsichtig aus einer Retorte, und nicht, was weit besser ist, aus einem Kolben destillirt hat.

In Utrecht kommt destillirte Salpetersäure im Handel vor, welche eine Spur Silber und etwas mehr als eine damit äquivalente Menge Chlor enthält.

Ich habe dieselbe dadurch chlorfrei erhalten, daß ich sie mit einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxyd der Destillation unterwarf. Worauf dieses beruht, habe ich S. 179 ff. entwickelt.

Enthält das Destillat der rohen, auf die obenerwähnte Weise durch salpetersaures Silberoxyd gereinigten Salpetersäure noch eine Spur von Chlor, so kann man durch eine zweite Destillation mit einer großen Menge Silberlösung oder mit einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und

salpetersaurem Quecksilberoxyd eine Salpetersäure erhalten, welche von Anfang bis zu Ende der Destillation vollkommen chlorfrei ist, wenn man die Vorsicht gebraucht, nicht aus einer Retorte, sondern aus einem Kolben mit aufgesetztem Helme zu destilliren.

Bei dem bisher üblichen Verfahren, um Salpetersäure von Spuren von Chlor durch bloße Destillation zu befreien, muß man häufig die erste Hälfte des Destillats und noch mehr als unbrauchbar bei Seite stellen. Ein Zusatz von etwas Silber und etwas Quecksilber macht diese höchst dürftige Operation ganz überflüssig.

Man hat noch ein anderes Verfahren empfohlen, welches jedoch meiner Ansicht nach für die Silberprobe ganz unbrauchbar ist. Hiernach destillirt man Salpetersäure mit Salpeter, um die Schwefelsäure zurückzuhalten, und wechselt, sobald kein Chlor mehr übergeht, die Vorlage. Wenn aber auch der Punkt je erreicht wird, wo keine Spur Chlor mehr übergeht, so dauert es jedenfalls lange Zeit, bis derselbe eintritt. — Es liegt durchaus kein Grund vor, von dem Zusatze des salpetersauren Silberoxyds abzugehen, indem man den Zweck vollkommen damit erreicht, und dieses Salz sich überall vorfindet, wo man Silberproben zu machen, und überhaupt Chlorsilber zu bestimmen hat.

Das Kochsalz und die Normallösung. Man kann zum Probiren des Silbers, wenn man es durchaus will, das gewöhnliche Kochsalz benutzen. Vielfach denkt man auch gar nicht daran, dasselbe nur einigermaaßen zu diesem Zwecke zu reinigen. Man löst gewöhnliches Kochsalz

in gewöhnlichem Wasser auf, sorgt dafür, daß die Lösung so hell wie möglich ist, und begnügt sich dann damit.

Im Grunde genommen läßt sich auch nichts Besonderes dagegen vorbringen; denn wenn die Auflösung hell ist, so erreicht man auch mit gewöhnlichem Kochsalz und gewöhnlichem Wasser den beabsichtigten Zweck. Es fragt sich in diesem Falle nur, wie viel man von dieser Lösung zur Fällung von 1 Grm. reinem Silber nöthig hat. Das gewöhnliche Kochsalz sowie das gewöhnliche Wasser enthalten keine Bestandtheile, welche der Lösung dieser Frage im Wege ständen, oder bei Untersuchung der Silberlegirungen unüberwindliche Schwierigkeiten bieten könnten.

Wer indessen bei seinen Proben die möglichste Genauigkeit und Empfindlichkeit verlangt, und daher Alles so gut wie möglich vorbereiten will, ist genöthigt, sich reines Kochsalz zu verschaffen (siehe S. 116 und 244). Was vor allen Dingen das kohlensaure Natron und die Chlorwasserstoffsäure betrifft, so sind diese zu billigen Preisen zu haben. Man übersättigt dann eine Lösung von kohlensaurem Natron schwach mit Chlorwasserstoffsäure, filtrirt und verdampft die Lösung zur Krystallisation. Nachdem die Kochsalzkrystalle mit etwas Wasser abgewaschen sind, löst man dieselben aufs Neue in reinem Wasser und verdampft abermals. Die getrockneten Krystalle werden geglüht, in destillirtem Wasser aufgelöst und nachdem man klar abfiltrirt hat, ist die Lösung zum Gebrauche geeignet.

Man kann auch gewöhnliches Kochsalz in Wasser auflösen, setzt dann etwas Barytwasser oder kohlensaures Natron im Ueberschuß hinzu, erwärmt und verdampft die

filtrirte Flüssigkeit zur Trockne. Den trocknen Rückstand behandelt man mit Wasser und dampft zur Krystallisation ein. Die erhaltenen Kochsalzkrystalle werden getrocknet und geglüht, worauf man die Masse zum Gebrauch in reinem Wasser auflöst.

In beiden Fällen erhält man fast chemisch reines Kochsalz. — Bei Anwendung von Barytwasser kann das Kochsalz Spuren von Chlorbaryum, bei Anwendung von Soda aber schwefelsaures Natron enthalten, wie aus Folgendem hervorgeht.

Die Zusammensetzung des Kochsalzes, wie es in Holland gewonnen wird, ist folgende (De Wet op het zout aan de scheikunde getoetst, 1850 p. 19):

	Kochsalz mit dem höchsten Wassergehalt.	Kochsalz mit dem geringsten Wassergehalt.
Wasser	10,7	3,7
Fremde Salze	1,6	0,5
Chlornatrium	87,7	95,8.

Unter fremden Salzen werden hier Gyps, Chlorcalcium, Chlormagnesium und unlösliche Stoffe verstanden.

Da es sich bei der Silberprobe auch vorzugsweise um eine klare Flüssigkeit handelt, so muß bei Anwendung von gewöhnlichem Kochsalze jedesmal filtrirt werden. Man kann sich indessen nicht auf seine Zusammensetzung verlassen, und muß daher bei der Bereitung der Normallösung so lange Wasser oder Kochsalz zusetzen, bis man den richtigen Punkt getroffen hat.

Es kann in keinem Falle schwierig sein, das Kochsalz zum Gebrauche bei der Silberprobe auf eine einfache Weise

zu reinigen. Man löst dasselbe in destillirtem Wasser auf, und setzt, unter Erwärmen, so lange kohlensaures Natron hinzu, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Hierauf kocht man das Ganze tüchtig, und filtrirt die heiße Lösung von den ungelösten Theilen des Kochsalzes, sowie von dem gebildeten kohlensauren Kalk und der kohlensauren Magnesia ab. Die klare Lösung wird zur Krystallisation verdampft, worauf man die Krystalle nochmals in Wasser löst und die Lösung abermals verdampft. Die so erhaltenen Krystalle läßt man gut abtropfen und trocken werden; sie dürfen nicht alkalisch reagiren. — Auf diese Weise gelingt es auch, das Eisen aus dem gewöhnlichen Kochsalze zu entfernen, was von der Abdampfpfanne her stets darin vorkommt, und wodurch die Lösung in allen Fällen etwas gelblich gefärbt erscheint. Daß das Kochsalz auf diese Weise immer etwas schwefelsaures Natron enthält, bedarf keiner besondern Erwähnung. Dieses thut aber auch der klaren Beschaffenheit der Lösung bei der Silberprobe keinen Abtrag.

Unter dem englischen Steinsalz, welches vielfach zu gewöhnlichem Kochsalze verarbeitet wird, findet man mitunter vollkommen durchscheinende Stücke. Wenn es nicht überall hell und klar ist, und man matte Stellen darin antrifft, so ist es selten frei von Gyps, welcher das gefärbte Steinsalz sehr häufig begleitet.

Jedenfalls aber eignet sich eine Lösung dieses farblosen Steinsalzes in destillirtem Wasser sehr gut zum Probiren des Silbers. Es enthält stets etwas Wasser eingeschlossen. Um dasselbe daher in genauem Aequivalentverhältnisse, also 5,4141 Grm. auf 10 Grm. Silber, abzuwägen, muß man

es zerkleinern, bei 300° C. trocknen, unter einem Exsiccator mit Schwefelsäure erkalten lassen und dann wägen *).

Fresenius (Quant. Analyse, 3. Aufl. S. 565) sagt, daß reines Kochsalz nur wenig Feuchtigkeit anziehe. Ich habe (Nederlander, 4. April, 1851, No. 236) mitgetheilt, daß fast chemisch reines Kochsalz in einem Raume von der gewöhnlichen Temperatur der Luft im Monat März innerhalb 24 Stunden 7 Proc. Wasser aufgenommen, und in einem anderen, geheizten Zimmer den ganzen Wassergehalt in wenigen Stunden wieder verloren hatte. Es braucht nicht erinnert zu werden, daß diese Eigenschaft dem Chlornatrium als solchem, und nicht der Beimengung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium zugeschrieben werden muß; denn das in Rede stehende Kochsalz war beinahe chemisch rein. Ich muß indessen mit Fresenius darin übereinstimmen, daß man während des Abwägens von reinem Kochsalze nicht mit Anziehen von Feuchtigkeit zu kämpfen hat.

Um aus hellem, durchscheinendem und farblosem Steinsalze eine Normallösung zu bereiten, braucht man dasselbe, nach Mohr, vorher nicht abzuwägen und zu trocknen. Man kann gradezu eine gesättigte Lösung bereiten und diese mit Wasser verdünnen.

Man läßt zu diesem Zwecke klares, farbloses englisches Steinsalz in einer Flasche längere Zeit, mindestens 14 Tage, mit Wasser in Berührung, indem man Sorge trägt, daß das Steinsalz in großem Ueberschusse vorhanden ist, und

---

*) Das Erhitzen von unreinem Steinsalz, um es dadurch für die Silberprobe brauchbar zu machen, hat keinen besondern Zweck, indem hierdurch der Gyps keineswegs in Wasser unlöslich wird.

jeden Tag tüchtig umschüttelt. Auf diese Weise erhält man eine gesättigte Lösung dieses Salzes. Hiervon sind, nach Mohr (l. c. S. 41), 17,18 CC. (die Temperatur ist nicht angegeben) erforderlich, um, mit 1 Liter Wasser gemischt, eine richtige Normallösung zu liefern. Nach Mohr giebt diese Normallösung mit 1 CC. Zehntelkochsalzlösung so wenig, wie mit 1 CC. Zehntelsilberlösung einen Niederschlag. Dies ist jedoch, wie auf S. 219 ff. gezeigt wurde, nicht richtig.

Untersuchen wir nun genauer, wie Mohr zu der Annahme kommt, daß jene 17,18 CC. gesättigte Kochsalzlösung grade die zur Fällung von 10 Grm. Silber nöthige Menge Chlornatrium enthält.

10 CC. dieser gesättigten Lösung geben beim Verdampfen 3,184 Grm. Kochsalz. Da nun 10 Grm. Silber 5,4141 Grm. Chlornatrium zur Bildung von Chlorsilber erfordern, so hat man $\frac{5,4141 \,.\, 10}{3,148} = 17,004$. — Bei der Probe zeigt es sich indessen, daß 17 CC. nicht hinreichend waren, sondern daß er 17,18 CC. nöthig hatte.

Der Fehler muß in der Bestimmung der Löslichkeit des reinen Kochsalzes in Wasser gelegen haben. Ich konnte die Mohr'sche Zahl 17,18 ebensowenig wie 17,004 finden, welche letztere auf 5,4141 berechnet erhalten wird; vielmehr hatte ich bei 15° C. 17,13 CC. nöthig, um eine Normallösung zu erhalten, welche in 1 Liter Wasser einen solchen Kochsalzgehalt besitzt, daß 100 CC. derselben grade 1 Grm. reines Silber niederschlagen.

Allein dieser Punkt ist nur von geringer Bedeutung. Wenn man reines Steinsalz hat, so hat das Abwägen keine

Schwierigkeit, dagegen gehört die Bereitung einer richtigen Normallösung aus einer gesättigten Kochsalzlösung, mittelst einer Bürette, allerdings zu den Kunststücken, oder man muß, wie Mohr, so lange probiren, bis man den richtigen Punkt getroffen hat. Dann kann man aber jedenfalls mit größerem Vortheile wägen, und das etwa noch Fehlende hinzugeben.

Die von mir gefundene größere Zahl (S. 224) für die Kochsalzmenge, welche 1 Grm. Silber sättigt, nämlich im Mittel 0,542215, erklärt die Differenz nicht, welche zwischen den Resultaten von Mohr und den meinigen besteht, denn $\frac{5,42215 \cdot 10}{3,184} = 17,03$. Wollte man von 5,42215 und 17,13 CC. die Löslichkeit des Kochsalzes in Wasser bei 15° C. ableiten, so würde man aus 10 CC., nach dem Verdampfen zur Trockene, nicht 3,184, sondern 3,164 Grm. erhalten. Geht man aber von der Zahl 5,4141 aus, so erhält man 3,160.

Regenwasser darf man deshalb nicht zum Auflösen des Kochsalzes gebrauchen, weil es stets organische Stoffe enthält, die nach Verlauf einiger Zeit, besonders wenn das Kochsalz Chlorcalcium und Chlormagnesium enthält, eine Schimmelbildung veranlaßt. Dieser Schimmel verschwindet zwar wieder, allein er bildet doch immer Fäden und Fasern in der Flüssigkeit. — Flußwasser eignet sich in dieser Hinsicht schon besser, Quellwasser dagegen ist meistens ebenso nachtheilig wie Regenwasser.

Es ist nicht genug, daß eine Normallösung bei der Bereitung hell sei, sondern sie muß auch bis zu Ende hell

bleiben. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn man destillirtes Wasser und chemisch reines Kochsalz anwendet und das Ganze in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

Wenn die Gefäße nicht sehr gut und luftdicht schließen, so verdampft etwas Wasser und die Lösung wird dadurch stärker. Und wenn man gewöhnliches Kochsalz und gewöhnliches Wasser angewendet hat, so kann auch Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlormagnesium ausgetrieben werden, einem Salze, welches bei gewöhnlicher Sommertemperatur schon sehr leicht Chlorwasserstoffsäure ausgiebt, wenn es sich in Lösung befindet (Verh. over de wateren en lucht van Amsterdam, bl. 177).

Je reiner das Wasser und das Kochsalz sind, woraus die Normallösung bereitet ist, einen desto größeren Vorrath kann man auf einmal bereiten. Je unreiner dagegen diese Substanzen sind, desto rascher färbt sich die Lösung und wird durch fremde, im festen Zustande ausgeschiedene Stoffe verunreinigt.

Die Normallösung muß vor der Berührung mit allen Metallen, namentlich mit Kupfer, geschützt werden.

In solchen Anstalten, wo viele Silberproben auszuführend sind, pflegt man bisweilen die Normallösung in großen kupfernen Gefäßen aufzubewahren, welche inwendig gefirnißt sind. Gay-Lussac empfiehlt, die Normallösung jedesmal in großen Mengen darzustellen und in einem und demselben Gefäße aufzubewahren. Durch dieses Verfahren kann die Normallösung möglicherweise eine Veränderung erleiden.

Nach Versuchen von A. Lieben (Ann. der Chem. und

Pharm. Bd. 101, S. 77) braucht man nicht mehr zu fürchten, daß eine einmal gut gemischte Kochsalzlösung mit der Zeit schwerere Theilchen zu Boden sinken und die leichteren in die Höhe steigen läßt. Er hat nachgewiesen, daß diese Befürchtung unbegründet, und ein Umrühren der Lösung daher überflüssig ist, wenn man einmal die Normallösung sorgfältig bereitet hat.

Allein es ist aus einem andern Grunde nöthig, die Normallösung vor dem jedesmaligen Gebrauche zu schütteln, oder umzurühren. Durch die Wärme verdampft nämlich etwas Wasser aus der Salzlösung, welches sich an dem oberen Theile der Gefäßwandungen in Form von Tropfen condensirt, worin die Normallösung enthalten ist. Wenn nun das Gefäß fast ganz mit Normallösung gefüllt ist, so hat dies keinen bemerkbaren Einfluß, wenn dagegen schon ein großer Theil des Gefäßes leer ist (z. B. bei einem Gefäße von 100 Liter Inhalt), so kann sich dieser Einfluß zuletzt, wenn nur noch wenig Normallösung in dem Gefäße enthalten ist, in bedeutendem Grade geltend machen. Die Wassertropfen fallen herab und verdünnen die Normallösung, besonders an der Oberfläche, und ehe sie niederfallen, ist die Lösung in Folge ihrer Abwesenheit zu stark. — Daß dies eine Fehlerquelle ist, läßt sich nicht verkennen.

Was ich hier gesagt habe, gilt sowohl für Gefäße, welche zum Aufbewahren des Vorraths der Normallösung dienen, als auch für solche, worin die zum Gebrauche bestimmte Lösung enthalten ist. Große Gefäße sind daher in keinem Falle zu empfehlen. Wenn man viel Normallösung gebraucht, so bereitet man am besten eine große Menge

auf einmal in einer Vitriolflasche, bringt sie aber sogleich, nachdem sie fertig ist, in gut verschließbare Flaschen, die nicht mehr fassen, als für den täglichen Gebrauch erforderlich ist.

Diese Flasche kann, je nach Bedürfniß, größer oder kleiner sein; jedenfalls aber ist es nicht zu empfehlen, Flaschen zu gebrauchen, welche mehr als 5 Liter fassen, eine Menge, die grade für 50 Proben hinreicht.

Die Vorrathsflaschen werden durch Kautschukkapseln vollkommen verschlossen und müssen ganz angefüllt sein.

Wenn man von reinem Kochsalze ausgeht, so hat es gar keine Schwierigkeit, für jede beliebige Menge Normallösung auf 1 Grm. Silber 0,54141 Grm. gut getrocknetes Kochsalz abzuwägen und in 100 CC., oder in 10mal oder 100mal mehr Wasser aufzulösen. Geht man aber von gewöhnlichem Kochsalze aus, so erhält man durch starkes Trocknen oder Erhitzen eine trübe Lösung, indem durch das starke Trocknen oder Erhitzen die darin enthaltenen Magnesia- oder Kalksalze zersetzt und in unlösliche Verbindungen übergeführt werden.

Ueberdies sind aber auch 0,54141 Grm. gewöhnliches Kochsalz kein Aequivalent für 1 Grm. Silber.

Nach Gay-Lussac's Vorschlag soll man eine concentrirte Kochsalzlösung bereiten, einen kleinen Theil verdampfen, und den daraus erhaltenen Kochsalzrückstand wägen. Alsdann soll diese Lösung mit so viel Wasser verdünnt werden, daß 1 Liter der Flüssigkeit grade 0,54141 Grm. Kochsalz enthält.

War jene concentrirte Lösung aus gewöhnlichem Koch-

salze bereitet, so wird beim Glühen ein Theil des Rückstandes zersetzt, insofern Chlormagnesium, schwefelsaure Magnesia und Chlorcalcium in dem Kochsalze enthalten ist, wie dies stets der Fall zu sein pflegt. Eine genaue Bestimmung des Kochsalzgehaltes einer solchen Lösung ist unmöglich (Scheik. Onderz. Deel VI, p. 132 ff.).

Pelouze folgt dem Rathe Gay-Lussac's (Traité T. 3, p. 338).

Auf diese Weise erhält man daher eine rein illusorische Zahl, welche in keiner Beziehung Werth besitzt.

Dieser Uebelstand wird nicht beseitigt, wenn man, nach Mohr, das Verfahren Liebig's einschlägt (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300), und von einer gesättigten Kochsalzlösung einen Theil verdampft und glüht. Ohne Glühen kann man aber auch das gewöhnliche Kochsalz nicht wasserfrei erhalten.

Chaudet (l'art de l'essayeur, Paris 1836, p. 89) bedient sich gleichfalls einer gesättigten Lösung von gewöhnlichem Kochsalze. Er wägt einen bestimmten Theil derselben ab, und verdünnt die Lösung so lange mit Wasser, bis sie die Stärke der Normallösung erreicht hat. Zu jener Zeit gebrauchte man eine andere Aequivalentzahl für das Silber. Während man heut zu Tage für 100 Liter Normallösung (nicht für 100 Liter Wasser, wie Chaudet angiebt) 5,4141 Grm. reines Kochsalz nöthig hat, finden wir dafür bei Chaudet 542,740 Grm. gewöhnliches, getrocknetes und geschmolzenes Kochsalz angegeben. Nach seiner Behauptung schlagen 100 CC. dieser Lösung grade 1 Grm. Silber nieder. Diese Zahlen stimmen ganz mit

den Gay-Lussac'schen überein (l. c. p. 16). Seite 224 habe ich die Zahl 0,542 für chemisch reines und trockenes Kochsalz empfohlen.

Ueber das Verfahren, die Normalkochsalzlösung zu prüfen, kann ich auf Dasjenige verweisen, was ich in dem Kapitel über das Probiren erwähnen werde. Man untersucht dieselbe bei einer Temperatur von 15 ° C., und fügt so lange entweder Kochsalz oder Wasser hinzu, bis 100 CC. ungefähr 1 Grm. Silber niederschlagen, und nur wenig Zehntelkochsalzlösung oder Zehntelsilberlösung erforderlich ist, um den im Vorhergehenden vielfach besprochenen neutralen Punkt zu erreichen. Absolute Genauigkeit in der Zusammensetzung der Normallösung ist durchaus keine Nothwendigkeit (S. 115). Wenn man dagegen den Gehalt derselben genau kennt, so hat man darin eine Bürgschaft mehr für die Genauigkeit der Probe. Ueberdies werden die Silberproben dadurch erleichtert, und es läßt sich eine solche Schnelligkeit in der Ausführung erreichen, die man um so höher anschlagen muß, als die Genauigkeit und Schärfe darunter nicht nur nicht leidet, sondern im Gegentheile erhöht wird.

Zehntelkochsalzlösung. Bringt man bei 15° C. genau 100 CC. der Normallösung in eine Literflasche, füllt dieselbe hierauf bis an die Marke mit destillirtem Wasser und schüttelt tüchtig um, so heißt die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit Zehntelkochsalzlösung. Ihr Kochsalzgehalt beträgt ein Zehntel von dem der Normallösung. 10 CC. derselben schlagen 0,01 Silber nieder, 1 CC. fällt 0,001 Silber. Wenn man den S. 244 beschriebenen Tropf-

apparat mit dieser Zehntelkochsalzlösung füllt, welcher in 1 CC. 20 Tropfen enthält, so schlägt jeder Tropfen den zwanzigsten Theil von 1 Milligr. Silber nieder.

Zehntelsilberlösung. Man wägt genau 1 Grm. reines Silber ab, löst dasselbe in 5 CC. Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit etwas destillirtem Wasser und bringt dieselbe bei 15° C. in eine Literflasche. Das Gefäß, worin die Auflösung vorgenommen wurde, muß tüchtig mit destillirtem Wasser ausgespült, die sämmtliche Flüssigkeit in die Literflasche gebracht und die letztere mit destillirtem Wasser bis an die Marke angefüllt werden. Die ganze Flüssigkeit wird hierauf tüchtig umgeschüttelt.

Diese Lösung führt den Namen Zehntelsilberlösung, und wird in einer luftdicht verschlossenen und auswendig geschwärzten Flasche aufbewahrt. Zum Gebrauche derselben dient ein Tropfapparat von derselben Einrichtung, wie der bei der Zehntelkochsalzlösung gebräuchliche. Die Gegenwart freier Salpetersäure verhindert zum großen Theile das Schwarzwerden dieser Lösung unter dem Einflusse des Lichtes.

Drittes Kapitel.

Die Annäherungsprobe.

Die Titrirmethode, wozu die Silberprobe ganz und gar gehört, beruht darauf, daß man die Menge eines anwesenden Körpers zu ermitteln sucht und dieselbe aus dem Verbrauche einer größeren oder kleineren Quantität eines be-

stimmten Reagensmittels findet. — Wenn man bei der Silberprobe den Silbergehalt einer Legirung nicht ungefähr kennt, so bleibt nichts Anderes übrig, als genau ebenso zu verfahren, wie bei dem Titriren ganz unbekannter Flüssigkeiten. Man muß alsdann mit kleinen Mengen von Kochsalzlösung anfangen, dieselben zu der Auflösung des Silbers in Salpetersäure hinzusetzen, und mit diesem Zusatze aufhören, wenn kein Silber mehr niedergeschlagen wird. Die hierzu erforderliche Kochsalzmenge drückt alsdann die Menge des vorhandenen Silbers aus. Das Ganze würde dann darauf hinauslaufen, sich dabei einer Bürette zu bedienen.

Allein man kann auf einer Bürette nicht mit solcher Genauigkeit ablesen, als bei einer Pipette. Diese Methode würde alsdann keine größere Genauigkeit gewähren, als jede gewöhnliche Maaßanalyse. Allein hiermit begnügt man sich bei dem hohen Werthe des Silbers nicht.

Umgekehrt kann man aber auch keine Pipette, das ist ein bestimmtes Maaß, für die Kochsalzlösung anwenden, wenn man nicht schon mit ziemlicher Genauigkeit die zu ermittelnde Menge des Silbers kennt. Denn erstens giebt die Pipette stets dieselbe Menge Kochsalzlösung und zweitens muß diese Lösung immer einen bekannten und gleichbleibenden Kochsalzgehalt besitzen, wenn es möglich sein soll, dieselbe als Maaß zu gebrauchen.

Die Silberprobe ist daher eigentlich Nichts weiter, als ein Ergänzen dessen, was dem bereits bekannten Silbergehalte an vollständiger Genauigkeit noch fehlt. Dieses Ergänzen geschieht mittelst der Zehntellösung. Alles, was die

mit der Normallösung angefüllte Pipette bei ihrer vollständigen Entleerung anzeigt, muß bereits bekannt sein.

Wie erfährt man nun dieses?

Wenn es sich um Beantwortung der Frage handelt, ob der holländische Gulden 945 ± 1,5 Thle. reines Silber in 1000 Thln. der Legirung enthält, so weiß man schon, daß man höchst wahrscheinlich unterhalb 943,5 und oberhalb 946,5 nicht zu suchen nöthig hat. Man bedarf in diesem Falle der Annäherungsprobe nicht. Man wägt 943, erhoben auf 1000, das ist also 1060 Milligr. Silber ab; denn es verhält sich 943 : 1000 = 1000 : x; x = 1060,44. Wenn nun die Normallösung grade 1000, und die Legirung $^{945}/_{1000}$ beträgt, so hat man nach dem Zusatze der Normallösung noch Zehntellösung nöthig. — Grade aus diesem Grunde wägt man noch weniger ab, als der Silbergehalt im geringsten Falle beträgt (S. 118 ff.).

So verfährt man nun jedesmal, wenn man Werksilber zu probiren hat, dessen Silbergehalt zwischen einem bestimmten Minimum und Maximum liegen muß.

Dieses bietet in den Münzen und auf den Bank-Comptoiren eine bedeutende Erleichterung, wo das Minimum und Maximum bereits bekannt ist. Man sucht dort, z. B. in der Holländischen Münze, den Silbergehalt blos innerhalb der Grenzen von 3 Milligr. mit Genauigkeit auf. Bei anderen Silbergeräthen kann man in Ungewißheit sein, und es fragt sich nun, wie man durch eine vorläufige Probe erfahren kann, wieviel von der Legirung für die Probe abgewogen werden muß, um mit der gewöhnlichen Pipette und der gewöhnlichen Normallösung arbeiten zu können.

Nach Karmarsch (Erdmann's Journ. f. pr. Chem., Bd. 43, S. 191) läßt sich der Kupfer- und Silbergehalt von Legirungen sehr annähernd aus dem spec. Gewichte derselben bestimmen, vorausgesetzt, daß die Legirung gleichmäßig, und demnach gepreßt oder gehämmert ist. Das spec. Gewicht des gehämmerten Silbers ist, nach Karmarsch, 10,482, nach G. Rose, 10,5665; das des geschmolzenen Silbers ist 10,505, nach Pelouze, 10,4745, und im Maximum 10,542.

Das spec. Gewicht des unter einer Decke von Kochsalz geschmolzenen Kupfers beträgt 8,921, das des Kupferdrahtes oder des gehämmerten Kupfers 8,952.

Hat man nun das spec. Gewicht einer aus Kupfer und Silber bestehenden Legirung bestimmt, so zieht man von der gefundenen Zahl 8,814 ab, hängt zwei Nullen an den Rest und dividirt die so erhaltene Zahl durch 579.

Es sei z. B. das spec. Gewicht einer aus Silber und Kupfer bestehenden Legirung = 9,648 gefunden, so hat man $9,648 - 8,814 = 0,834$; demnach: $\frac{83400}{579} = 144$.

Karmarsch rechnet nach Lothen und Grän, 18 Grän = 1 Loth. Theilen wir nun die 144 durch 18, oder die Anzahl der Grän durch 1 Loth, so erhalten wir die Zahl 8. Da nun fein Feinsilber 16löthig ist, so besteht die Legirung, deren spec. Gew. 9,648 ist, aus 500 Thln. Kupfer und 500 Thln. Silber. Er giebt an, daß man auf diese Weise, verglichen mit dem Resultate einer Analyse der Legirung, einen Fehler von 2,26 Grän, also von $\frac{16.18}{2,26} = \frac{1}{127}$

begeht. — Unter 66 Proben war der gefundene Feingehalt 7 mal in Uebereinstimmung mit der Berechnung, 25 mal bei der Probe zu hoch, 34 mal zu niedrig, und wie bereits erwähnt, betrug die höchste Differenz $1/_{127}$.

Wie wir sehen, läßt sich gegen diese vorläufige Probe Nichts einwenden.

Man weiß indessen sehr gut, daß das spec. Gewicht einer Legirung nicht im Verhältnisse zu ihrer Zusammensetzung steht. Das angeführte Beispiel der Legirung aus 500 Silber und 500 Kupfer, deren spec. Gewicht 9,648 ist, kann uns dies lehren. Nehmen wir die Hälfte des Unterschieds der spec. Gewichte von Silber und Kupfer, $10{,}482 - 8{,}952 = 1{,}530$. $1/_{2} = 0{,}765$ und addiren diese Zahl zu 8,952 oder subtrahiren dieselbe von 10,482, so erhalten wir die Zahl 9,717, eine Zahl, welche größer ist, als das gefundene spec. Gewicht 9,648. — Es findet also bei dem Legiren von Silber und Kupfer eine Zusammenziehung statt.

Bei Weitem ersprießlicher ist die Anwendung des Probirsteins. Ich habe jedoch keinerlei Uebung in dieser Hinsicht und kann mir daher über die hiermit zu erzielende Genauigkeit kein Urtheil erlauben. Männer, welche darin Erfahrung besitzen, versichern indessen, daß sie mit dem Probirsteine auf $5/_{1000}$ genau zu probiren im Stande sind. Es ist ein großer Vortheil, wenn man es so weit gebracht hat. Allein dieser scharfe Blick ist nicht Jedem vergönnt, und ich will die Schwierigkeiten einer vorläufigen Probe nicht damit umgehen, daß ich auf ein Verfahren hinweise, welches weder mir noch Anderen solche genaue Resultate gewährt.

Chaudet (l. c. p. 192) hat die Farbenverschiedenheit der Lösungen von Legirungen, welche aus Kupfer und Silber bestehen, aufgegriffen. Er bereitet sich Auflösungen bekannter Mengen von Kupfer und Silber (was thut hier das Silber?), verdünnt dieselben mit einer constanten Menge Wasser und hebt sie auf zur Vergleichung mit Lösungen der zu untersuchenden Legirungen von gleicher Verdünnung. Er behauptet, auf diese Weise den Feingehalt auf $^{10}/_{1000}$ genau schätzen zu können. — Dieses Verfahren läuft fast auf die Jaquelain'sche Methode der Kupferbestimmung hinaus (Verslagen en mededeelingen van de Kon. Acad. van Wet., Deel V, p. 173). — Ein auf $^{10}/_{1000}$ genaues Resultat ist indessen für eine Annäherungsprobe nicht brauchbar.

Alle diese, sowie noch viele andere Methoden sind unbrauchbar geworden, seitdem man sich des Titrirverfahrens mit Vortheil hat bedienen gelernt. Wer sich nur einigermaaßen damit vertraut gemacht hat, dem wird es in Zukunft nicht einfallen, den Silbergehalt einer Legirung annäherungsweise selbst durch Cupellation zu bestimmen, da diese Annäherungsprobe auf maaßanalytischem Wege gar keine Zeit mehr in Anspruch nimmt, und ungemein Viel zur Genauigkeit der Schlußprobe, im Vergleich mit dem Probiren durch Cupellation, beiträgt.

Man verfährt in folgender Weise. In eine in Fünftel CC. getheilte Quetschhahnbürette mit gut befestigter Ausflußröhre bringt man 50 CC. Normallösung. Hierauf wägt man soviel von der Legirung ab, daß man darin nicht mehr, als höchstens ½ Grm. Silber hat. Weiß man gar Nichts über den Gehalt, so wägt man ½ Grm. Legirung

ab. Die abgewogene Menge wird in 3 CC. Salpetersäure und zwar in einer Flasche aufgelöst, welche halb so groß als die Probirflasche ist. Diese Flasche braucht nicht gegen das Licht geschützt zu werden, denn man hat hierbei nicht nöthig, die Färbung des Chlorsilbers zu vermeiden.

Nachdem man den Stand der Normallösung in der Bürette genau notirt hat, läßt man den Inhalt derselben tropfen- oder CC-weise ausfließen, je nach dem vermuthlichen Silbergehalte, und schüttelt die Flasche jedesmal um. Wenn die Flüssigkeit augenblicklich klar wird, so kann man unmittelbar nachher wieder etwas Normallösung hinzufließen lassen. Man setzt auf einmal entweder Tropfen oder CC. zu, und wenn man weiß, daß der Silbergehalt höher ist, auch 10 bis 15 CC. auf einmal. Wenn man sich dem Ende zu nähern glaubt, so läßt man einige Tropfen hinzufließen. Aus der Stärke des Niederschlages läßt sich erkennen, wieviel Normallösung man das nächste Mal auf einmal zusetzen darf. So fährt man unter jedesmaligem Umschütteln fort, und wird stets vorsichtiger im Hinzufügen von Normallösung, bis man zuletzt nur einen Tropfen nach dem andern hinzugiebt. Der letzte Tropfen, welcher noch einen Niederschlag hervorbringt, liefert eine deutlich erkennbare Fällung. Glaubt man sich diesem Punkte zu nähern, so liest man jedesmal den Stand der Normallösung in der Bürette ab. Der Tropfen, welcher keinen Niederschlag mehr erzeugt, wird nicht mehr gerechnet. Da man nun noch $1/_{10}$ CC. ablesen kann, und da jeder $1/_{10}$ CC. $1/_2$ Milligr. Silber ausdrückt, so kann man auf diese Weise auf $1/_{1000}$ genau arbeiten.

Herr Vlaanderen gab mir drei unbekannte Mengen Silber; mir war weiter Nichts bekannt, als daß das Gewicht nicht über 500 Milligr. betrug. — Er hatte dieselben in Salpetersäure aufgelöst, so daß mir alles Weitere unbekannt war. Ich mußte also darauf gefaßt sein, von 1 bis 500 Milligr. Silber niederschlagen zu müssen.

Auf die beschriebene Weise erhielt ich mit der Bürette folgende Resultate.

	Gefunden: reines Silber.	Gegeben: reines Silber.
1	0,423 Grm.	0,4232 Grm.
2	0,351 „	0,35103 „
3	0,4535 „	0,45395 „

Die Differenzen betragen, in Milligrammen ausgedrückt, 0,2, 0,03 und 0,45. Die Probe geht rasch von statten; man braucht die Flasche nur ganz zuletzt umzuschütteln. Vorher genügt es schon, die Flüssigkeit in rotirende Bewegung zu versetzen, um jedesmal zu dem Zusatze einer neuen Menge Normallösung übergehen zu können.

Wie man also sieht, ist, wenn man die Genauigkeit nicht weiter als bis zu ½ Tausendstel treiben will, das gewöhnliche Titrirverfahren vollständig ausreichend. Allein dazu empfehle ich dasselbe durchaus nicht. Ich rühme es nur als eine vorzügliche Annäherungsprobe, deren sich Jedermann stets bedienen wird, der dieselbe einmal richtig ausgeführt hat.

Man kann sich die Ausführung dadurch noch erleichtern, wenn man wenigstens mit halben oder ganzen CC. Normallösung titrirt, und über die Grenze hinaus niederschlägt,

und dann nachher mit Tropfen einer Normalsilberlösung zurücktitrirt. Zur Bereitung der letzteren nimmt man auf 1 Liter Wasser 10 Grm. Silber, und trägt Sorge, daß jeder Tropfen genau 1/20 CC. enthalte.

Mohr (Titrirmethode, 2. Abtheilg. S. 54) empfiehlt folgendes Verfahren für die Schlußprobe, dem ich indessen keinen höheren Werth als den einer vorläufigen Probe zuerkennen kann. Man löst hiernach die gewogene Legirung in sehr wenig Salpetersäure auf, und setzt einen Ueberschuß von Normallösung hinzu, doch so, daß die Menge derselben genau bekannt ist. Man erhitzt das Ganze zum Kochen und bringt absolut chlorfreies kohlensaures Natron hinzu. Unter fortwährendem Kochen wird alsdann das Kupferoxyd niedergeschlagen. Man muß nur dafür sorgen, daß diese Fällung vollständig sei. — Hierauf bringt man die ganze Masse in ein Meßgefäß, welches man mit Wasser bis zu einem bestimmten Volumen anfüllt, und nimmt, nachdem sich der Niederschlag vollkommen abgesetzt hat, eine bekannte Menge der klaren Flüssigkeit mit der Pipette hinweg. — Dieser enthält nunmehr salpetersaures Natron, kohlensaures Natron und das überschüssige Kochsalz. Zu dieser Flüssigkeit setzt Mohr chromsaures Kali und tröpfelt nun so lange eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis sich Spuren von chromsaurem Silberoxyd zeigen. Man zieht alsdann die Menge des verbrauchten Silbers von derjenigen der Legirung ab, nachdem man erstere auf die ganze Flüssigkeitsmenge berechnet hat.

Mohr fand auf diese Weise für einen englischen Schilling in drei Proben 916 — 916 — 917,5 Tausendstel Feinsilber.

Das letzte Resultat ist ein hinreichender Beweis dafür, daß dieses Verfahren für die Schlußprobe nicht zu gebrauchen ist; für eine vorläufige Probe aber ist dieselbe zu umständlich. Ich darf jedoch nicht unterlassen, daran zu erinnern, daß die Differenz zwischen den beiden ersten Proben und der dritten möglicherweise zum Theile durch die Liquation bedingt sein kann. Wenn Mohr bei der dritten Probe nur ein Stück aus der Mitte des Barrens hatte (S. 156), so mußte er nothwendig einen höheren Feingehalt finden.

Herr Bernelot Moens hat in dem Laboratorium zu Utrecht blos mittelst einer Bürette und einer Normallösung eine Menge Silbermünzen probirt, und dabei mit 0,5 Grm. der Legirungen Resultate erzielt, welche größtentheils bis auf das Milligr. übereinstimmen. Würde er demnach 1 Grm. Legirung zu jeder Probe verwendet haben, so wäre eine Genauigkeit von ½ Milligr. erreicht worden. Die Fortschritte, welche das Titrirverfahren in den letzten Jahren, besonders durch die unermüdlichen Forschungen von Mohr gemacht hat, machen es möglich, auch bei dem Probiren des Silbers eine größere Genauigkeit zu erreichen. Indessen kann ich die Ansicht von Mohr (l. c. S. 55) nicht theilen, daß man darauf bedacht sein müsse, das Umschütteln bei dem Probiren zu umgehen, und die äußerste Grenze bei der Silberbestimmung durch eine charakteristische Reaction zu ermitteln. Vorerst kennen wir noch kein schärferes Erkennungsmittel, als den so deutlich sprechenden Niederschlag des weißen Chlorsilbers in der klaren Flüssigkeit. Dann wäre aber auch zweitens zu ermitteln, auf welchem Punkte ein Reagens, wie z. B. das chromsaure Kali, anfängt, sich

geltend zu machen; ob auf dem neutralen Punkte, oder an der Grenze des mit Kochsalz erhaltenen Niederschlages, oder über diese Grenze hinaus und um wie viel darüber hinaus? Dies Alles ist noch ganz und gar unbekannt.

Die Silberprobe darf auch, meines Erachtens, nicht mit dem gewöhnlichen Titrirverfahren in Uebereinstimmung gebracht werden; vielmehr muß das Bestreben der Wissenschaft darauf gerichtet sein, umgekehrt die gewöhnliche Titrirmethode mit allen Vorzügen der Silberprobe in Einklang zu bringen. Die Silberprobe ist dem gewöhnlichen Titrirverfahren um Vieles vorausgeeilt, und es würde ein Rückschritt sein, wenn man dieselbe ihrem wesentlichen und hohen Standpunkte entrücken wollte, auf welchem sie als das vollendete Vorbild dessen dasteht, was die Titrirmethode einmal werden kann und werden muß.

Viertes Kapitel.

Das Probiren.

Das Silber wird abgewogen und in die Probirflasche gebracht. Bei Anwendung von 1 Grm. Silber setzt man mittelst einer Pipette 5 CC. Salpetersäure hinzu. Hat man dagegen so viel von einer Legirung abgewogen, daß man darin ebenfalls 1 Grm. Silber annehmen kann, so erhöht man den Zusatz der Salpetersäure auf 6 bis 7 CC. Im Allgemeinen muß man eine zur Auflösung hinreichende Menge Salpetersäure anwenden. Man stellt die Flasche

meistens in ein Wasserbad und erwärmt dieses. Ich ziehe ein kleines Sandbad vor, welches durch eine oder zwei Spirituslampen gelinde erwärmt wird, weil in diesem Falle blos der Boden der Flaschen mit dem erwärmenden Mittel in Berührung ist. Der daran hängende Sand kann leicht entfernt werden, während von dem Wasser des Wasserbades leicht etwas an den Flaschen sitzen bleibt, wodurch die helle Beschaffenheit des Glases etwas vermindert werden kann.

Die Flaschen dürfen auf dem Wasser- oder Sandbade nicht in verticaler Richtung stehen, sondern müssen eine etwas geneigte Stellung erhalten. Es findet nämlich bei dem Auflösen des Metalles eine heftige Gasentwickelung statt, und wenn man auch nicht annehmen kann, daß hierdurch eine größere Menge der Lösung aus dem Halse geschleudert werden könnte, so beugt man doch durch eine schräge Stellung der Flasche dem Herausgeschleudertwerden selbst der geringsten Menge vor. Die Silberlösung spritzt oft bis zu einer beträchtlichen Höhe empor, und bei einer verticalen Stellung der Flasche geschieht es nicht selten, daß man selbst an denjenigen Theilen des Halses Spuren von Silberlösung findet, von welchen man nicht behaupten kann, daß sie zu dem Innern der Flasche gehören.

Wenn das Metall vollständig aufgelöst ist, so läßt man die Flasche in dem Wasser- oder auf dem Sandbade stehen, und bläst, wenn man will, vorsichtig einen g e l i n d e n Luftstrom hinein. Hierzu bedient man sich eines Blasebalges mit umgebogener Glasröhre, welche bis etwas unterhalb des Halses in die Flasche eingeführt wird. Nachdem man vermittelst dieses Instrumentes die salpetrigen Dämpfe entfernt

hat, läßt man die Flasche noch einige Augenblicke stehen, damit die etwa noch in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ausgetrieben werden kann, und bläst dann abermals vorsichtig einen schwachen Luftstrom ein. Dieses Blasen ist eigentlich überflüssig; denn wenn man die Flaschen nur kurze Zeit in dem Wasser- oder auf dem Sandbade stehen läßt, so entweichen die salpetrigen Dämpfe gleichfalls. Und wenn selbst ein Theil derselben in der Flüssigkeit zurückbleiben sollte, so hat die salpetrige Säure ebenso wenig wie die Salpetersäure auf das Resultat der Probe einen nachtheiligen Einfluß.

Die Flasche wird nun auf eine hölzerne Unterlage gestellt und, nachdem sie sich hinreichend abgekühlt hat, in einen Trog mit hellem Wasser gebracht, welcher sämmtliche auf einmal in Arbeit genommene Flaschen zu gleicher Zeit aufnimmt. Das Wasser muß die Temperatur der umgebenden Luft besitzen, welche zugleich auch die Temperatur der Normallösung ist.

Nachdem die Flasche diese Temperatur genau angenommen hat, wird sie sorgfältig gereinigt und in die Metallhülse gebracht, aus welcher man sie erst nach beendigter Probe wieder herausnimmt (S. 23).

Die 100 CC.-Pipette wird mit der Normalkochsalzlösung gefüllt (S. 251) und nach der dort angegebenen Art und Weise behandelt, worauf man den Inhalt in die Probirflasche mit der Silberlösung ausfließen läßt.

Wenn dieses geschehen ist, wird die Flasche mit dem nach Gay-Lussac vorher mit Wasser befeuchteten Stöpsel verschlossen, mit der schwarzen Kapsel bedeckt (S. 23), und

sogleich tüchtig geschüttelt, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, und die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Unter keiner Bedingung darf man eine Flasche jemals länger stehen lassen, ehe sie geschüttelt wird, als unumgänglich nöthig ist. Das Klarbleiben der Flüssigkeit wird sehr erschwert, wenn man eine Flasche längere Zeit sich selbst überlassen hat und hierauf wiederum einen Niederschlag darin hervorruft. Es ist, als ob die Flocken des Chlorsilbers durch eine längere Berührung mit einander am Boden der Flasche härter würden.

Hat man nun reines Silber und hatte man davon 1002 Milligr. für die Probe abgewogen, so bleiben noch 2 Milligr. zu fällen übrig. Ich setze dabei voraus, daß man die Methode befolgt, wonach man bis an die Grenze eines sichtbaren Niederschlages titrirt, und daß der Inhalt der Pipette 1000 Milligr. Silber niedergeschlagen hat.

Unmittelbar darauf nimmt man den Stöpsel von der Flasche und reibt denselben bis zur Spitze an dem Hals der Flasche ab, um das daranhängende Chlorsilber, sowie die Flüssigkeitstheilchen davon zu entfernen. Hierauf verschließt man die Flasche abermals mit dem Stöpsel, kehrt dieselbe einige Male um und reinigt Stöpsel und Hals auf dieselbe Weise von daran hängendem Chlorsilber. Alsdann dreht man die in schräger Stellung befindliche Flasche einmal um ihre Axe, um alles an den obersten Wandungen befindliche Chlorsilber herunterzuspülen, und läßt dann die Flasche einige Augenblicke ruhig stehen, damit sich der Niederschlag vollständig absetzen kann. Während dieser ganzen Operation bleibt die Flasche in der Hülse stehen.

Hierauf versetzt man an einem vor dem hellen Tageslichte geschützten Orte die Flasche, deren Stöpsel in ein Glasgefäßchen gelegt wird, mit Tropfen der Zehntelkochsalzlösung. Nehmen wir an, wir wüßten nicht, daß grade 1002 Milligr. Feinsilber zur Untersuchung verwendet seien, sondern daß wir zu suchen genöthigt wären, so setzen wir 2 Tropfen Zehntelkochsalzlösung = $^1/_{10}$ CC. hinzu, welche genau $^1/_{10}$ Milligr. Silber entsprechen. Man läßt diese Tropfen leise gegen den untersten Theil des Halses der schiefgehaltenen Flasche auffallen. Läßt man die Tropfen von



Fig. 21.

oben an dem Halse hinunterfließen, so würde man einen größern Theil dieses Halses, der wieder rasch mit dem Stöpsel verschlossen werden soll, mit Kochsalzlösung benetzen, wodurch alsdann ein Theil der letzteren für die Probe unwirksam gemacht wird. Der kegelförmige und in eine stumpfe Spitze auslaufende Stöpsel erleichtert das Abfließen der noch an dem Halse hängenden Kochsalztheilchen, die nun zwar hier oben nicht wirken können, aber sogleich beim Schütteln von der Flüssigkeit aufgenommen werden. — Flaschen mit Hälsen von gewöhnlicher Gestalt und mit stumpfem Stöpsel sind untauglich für die Silberprobe.

Nachdem der Niederschlag in der Flasche sich ruhig zu Boden gesetzt hat, hebt man die letztere kurze Zeit aus der

Hülse, aus welcher dieselbe während der ganzen Operation keinen Augenblick ganz entfernt wurde. Man hat alsdann den Blick vor allen Dingen auf denjenigen Theil der Flaschenwandung zu richten, an welchem die Kochsalztropfen heruntergeflossen sind.

Es kommt ein Niederschlag zum Vorschein, welcher uns lehrt, daß die Grenze noch nicht erreicht ist. Dies läßt sich aus der Beschaffenheit des Niederschlages bei einiger Erfahrung leicht unterscheiden. Die Flasche wird geschüttelt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist, und nachher wieder genau so verfahren, wie so eben erwähnt wurde. Hierauf giebt man 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung in die Flasche. Ein neuer Niederschlag lehrt uns, daß wir noch einigermaaßen von dem Ende entfernt sind. Erzeugt ein abermaliger Zusatz von 10 Tropfen einen reichlichen Niederschlag, so ist dies ein Zeichen, daß man unbedenklich noch mehr zusetzen darf. Man setzt daher, ohne vorheriges Schütteln, weitere 10 Tropfen zu und schüttelt alsdann um, wobei sich die Flasche fortwährend in der Hülse befinden muß. Wir haben nun bis jetzt $2+5+10+10=27$ Tropfen zugesetzt. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, setzt man weitere 5 Tropfen hinzu. Es entsteht wieder ein Niederschlag; man schüttelt um und setzt wieder 5 Tropfen hinzu. Nun zeigt sich eine bedeutende Verminderung des Niederschlages. Man schüttelt aufs Neue, bis die Flüssigkeit so klar wie möglich geworden ist. — Es sind bis jetzt zugesetzt $27+5+5=37$ Tropfen. Man setzt abermals 2 Tropfen hinzu; es entsteht ein Niederschlag; 2 weitere Tropfen erzeugen noch eine

Spur eines Niederschlages; noch 2 Tropfen und es entsteht keine Spur einer Fällung mehr.

Im Ganzen hat man nun 43 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung verbraucht. Die beiden letzten Tropfen haben jedoch keinen Niederschlag mehr bewirkt, und müssen daher in Abzug gebracht werden. Es bleiben somit 41 Tropfen übrig. — Von den zwei vorletzten Tropfen kann man nicht mit Sicherheit wissen, ob sie noch beide zur Fällung nöthig waren. Ein geübtes Auge vermag jedoch noch zu unterscheiden, ob beide oder ob nur noch ein Tropfen zur Fällung verwendet wurde. Sehen wir von dieser Fertigkeit im Unterscheiden ab, und nehmen die Hälfte, also einen Tropfen, an, so reducirt sich der wirkliche Verbrauch auf 41—1=40 Tropfen. Und wir finden demnach für die abgewogene Menge Silber:

100 CC.	Normallösung	=	1000 Milligr.
2 „	Zehntellösung	=	2 „
			1002 Milligr.

Dieses mit der abgewogenen Menge vollkommen übereinstimmende Resultat ist kein illusorisches Resultat; allein trotzdem würde man die Unwahrheit reden, wenn man behaupten wollte, mit absoluter Genauigkeit probiren zu können.

Die Genauigkeit des Resultats hängt von der Beobachtung aller für die Probe erforderlichen Vorsichtsmaaßregeln ab; diese sind aber sämmtlich, ohne Ausnahme, sehr einfach. Das einzige Kunststück, worauf es ankommt, ist, richtig zu sehen und zu beobachten, und ferner einen passenden Ort zu suchen, um die oberste Schichte der Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, mit aller Schärfe

beobachten zu können. Am besten sieht man nach dem oberen Rande eines schwarzen Brettes, welches ein Fenster von unten her bedeckt.

In den ersten Theil dieser Abhandlung, S. 93, habe ich ein Kapitel aufgenommen: Das Ende der Analyse, worin in der Kürze drei Methoden angeführt sind, um den Endpunkt der Probe zu treffen. Bei dem soeben erwähnten Beispiele habe ich die zweite dieser Methoden angeführt, um einige eigenthümliche Erscheinungen zur Sprache zu bringen, welchen man dabei in der Praxis begegnet. Ich habe dabei zugleich gezeigt, welcher Genauigkeit dieselbe fähig ist, ohne darum behaupten zu wollen, daß sie in jedem Falle die äußerste Genauigkeit gewährt. Ich muß an dieser Stelle noch bei jeder dieser Methoden aus einem praktischen Gesichtspunkte verweilen, und dieselben einer Vergleichung untereinander unterwerfen.

Erste Methode. Man schlägt das Silber so lange mit Kochsalz nieder, bis man einen Niederschlag beobachtet, der erfahrungsmäßig der letzte sein muß (Bestätigungs-Niederschlag). Um diesen Niederschlag beobachten zu können, muß man zuletzt die Zehntelkochsalzlösung tropfenweise zusetzen, die Flasche eine Zeit lang ruhig stehen lassen und dieselbe einmal etwas hart flach auf den Boden aufstoßen. Alsdann muß man über die untere Fläche des Flüssigkeitsspiegels hinsehen, und darf nicht vergessen, die Stelle der Flasche dem Auge zuzuwenden, über welche die letzten Tropfen der Zehntellösung hinabgeflossen sind. Denn hier zeigt sich der Niederschlag am stärksten, weil die Tropfen, welche man an der innern Fläche des Halses hat hinab-

fließen lassen, nur langsam und allmälig unten hin gelangen.

Entweder bringt man nach dieser Methode die ganze Menge der verbrauchten Kochsalzlösung als wirksam in Rechnung, oder man zieht einen Theil der zuletzt zugesetzten Menge ab, jenachdem der Bestätigungs-Niederschlag schwächer oder stärker ist. Es wird dabei unterstellt, daß die Normallösung ebenfalls nach dieser Methode bereitet ist.

In Betreff dieser Methode stößt man auf Bedenklichkeiten, die sehr schwer in die Wagschale fallen, wenn es sich um Genauigkeit handelt. Sobald nämlich der neutrale Punkt erreicht ist (S. 46), kann man z. B. bei einer Temperatur von 15 bis 17° C., und bei Anwendung von je 2 Tropfen, fünfmal hinter einander einen Niederschlag erhalten, welchen selbst die erfahrensten Praktiker jedesmal für einen sogenannten Bestätigungs - Niederschlag halten können. Der einzige Unterschied dabei ist, daß die nachfolgenden schwächer sind, als die vorhergehenden; dagegen kann man das charakteristische Merkmal dieses Niederschlages, jene eigenthümlich gebogene Beschaffenheit der unteren Fläche desselben, mit einer hellen Flüssigkeitsschichte darunter, welche selbst heller ist, als die im Uebrigen klare Flüssigkeit, durch fünfmaliges Zusetzen von je 2 Tropfen, bei einer Temperatur von 15 bis 17° C., fünfmal hintereinander erhalten.

Bei dem Probiren mit ganzen oder halben CC. bemerkt man dieses Alles nicht, wer dagegen mit je einem oder zwei Tropfen titrirt, wird das Gesagte vollkommen bestätigt finden.

Wenn man, nachdem der neutrale Punkt erreicht ist,

noch zwei Tropfen hinzufügt, und damit die Probe beendigt hat, so hat man bei 15 bis 17° C. den letzten Niederschlag noch nicht beobachtet, trotzdem, daß man den Bestätigungs-Niederschlag wahrgenommen hat, d. h. den charakteristischen Niederschlag, dessen ich bereits S. 40 in der Anmerkung erwähnte. Es sind alsdann noch 0,4 Milligr. Silber in Lösung, und können gefällt werden.

Titrirt man mit je 4 Tropfen Zehntellösung, so findet man, daß man, nach Erreichung des neutralen Punktes, außer diesen 4 Tropfen, welche einen sogenannten Bestätigungs-Niederschlag erzeugt haben, den man für den letzten zu halten pflegt, doch noch 6 weitere Tropfen verwenden kann, um das Silber vollständig auszufällen.

Wenn man daher nach der ersten Methode arbeitet, darf man die Probe keineswegs für beendigt halten, sobald man einen Bestätigungs-Niederschlag wahrnimmt, sondern dann erst, wenn man den letzten möglichen Niederschlag beobachtet. Denn wie wir in dem Vorhergehenden gesehen haben, sind mehrere solcher Bestätigungs-Niederschläge möglich, und beträgt ihre Zahl, wenn man mit je 2 Tropfen probirt, bei 15 bis 17° C. nicht weniger als fünf.

Die erste Methode gewährt demnach bei großer Weitläufigkeit doch nur eine geringere Genauigkeit.

Der eigenthümliche Charakter des sogenannten Bestätigungs-Niederschlages wird dadurch bedingt, daß das durch das Kochsalz gefällte Chlorsilber aus der Lösung in salpetersaurem Natron ausgestoßen (S. 40, Anmerkung) und nicht auf gewöhnlichem Wege gefälltes Chlorsilber

ist *). Dieses läßt sich leicht beobachten, wenn man z. B. mit der Normalkochsalzlösung sicher und genau 1 Milligr. Silber auf einmal zu wenig niederschlägt, und dann mit je 2 Tropfen Zehntellösung weiter titrirt. Die ersten fünfmal 2 Tropfen geben einen weißen gewöhnlichen Chlorsilberniederschlag, welcher allmälig schwächer und schwächer wird, so daß ein geübter Probirer glauben könnte, sich dem Ende zu nähern. Allein wenn man nun, nach Zusatz von 10 Tropfen und Erreichung des neutralen Punktes, von Neuem 2 Tropfen zusetzt, so beobachtet man mit einem Male einen andern und stärkeren Niederschlag, welcher auf Zusatz von je 2 weiteren Tropfen Zehntelkochsalzlösung nun wieder schwächer wird, mehr Zeit erfordert zu seiner Entstehung, und bei 15 bis 17° C. mit dem Zusatz des 19ten und 20sten Tropfens sein Ende erreicht.

Wenn das eigenthümliche Aussehen dieses Bestätigungs-Niederschlages durch das aus seiner Lösung in salpetersaurem Natron ausgeschiedene Chlorsilber bedingt wird, so ist die unter dem Niederschlage entstehende helle Flüssigkeitsschichte die Folge einer wieder stattgefundenen partiellen Auflösung

---

*) Ich will damit keineswegs verstanden haben, daß es eine dritte Art von Chlorsilber sei, welche sich so scharf von dem wohlbekannten flockigen Chlorsilberniederschlage unterscheidet, als die Fällung, deren ich in der Anmerkung S. 40 und 211 bei dem Quecksilber erwähnte. Krystallinisch ist dieses Chlorsilber keineswegs, wie der letztere Niederschlag; ebenso wenig ist dasselbe aber grau; es bildet vielmehr einen weißen, äußerst fein vertheilten Niederschlag, und gleicht daher dem aus einer gewöhnlichen Silberlösung gefällten Chlorsilber keineswegs. Auf der andern Seite wird man diesen Niederschlag aber auch nicht mit jener Fällung von fein vertheiltem Chlorsilber verwechseln, welche man im ersten Augenblicke jedesmal erhält, wenn man nur einmal gelernt hat, beide von einander zu unterscheiden.

des Chlorsilbers in dem salpetersauren Natron. Man beobachtet die Entstehung dieser hellen Schichte bei 15 bis 17 ° C. besonders nach dem Zusatze des 11ten und 12ten Tropfens; je mehr man sich aber dem 19ten und 20sten Tropfen nähert, desto mehr verschwindet sie und zeigt sich nach Erreichung dieses letzten Punktes gar nicht mehr.

Arbeitet man nur mit Normallösung, wie z. B. bei den S. 304 erwähnten Proben, so zeigt der letzte Tropfen, welcher noch einen Niederschlag hervorbringt, auch hier ganz den Charakter eines Bestätigungs-Niederschlages.

Ich kann die erste Methode in keiner Hinsicht vertheidigen, wenn es sich um die möglichste Erreichung großer Genauigkeit handelt.

Schon wegen des Schätzens des Werthes eines letzten Niederschlages bei der übereinstimmenden Beschaffenheit der letzten Niederschläge über und unter dem neutralen Punkte muß diese Methode als eine rohe bezeichnet werden.

Zweite Methode. Dieselbe hat mich in Beziehung auf Genauigkeit vollkommen befriedigt; aber hierzu ist die Erfüllung der beiden Bedingungen unerläßlich, daß erstens die Probirflaschen dieselbe Temperatur besitzen, und daß man zweitens gegen das Ende der Probe mit höchstens je 2 oder 1 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung arbeitet.

Gesetzt, man habe bei 2 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung noch eine Spur eines Niederschlages bemerkt, ohne sich weiter um dessen Beschaffenheit zu kümmern, und beobachtet nun, nachdem man zwei weitere Tropfen Zehntellösung hinzugefügt und die Flasche nach einiger Zeit etwas hart aber flach niedergestellt hat, Nichts mehr, so zieht man

ohne Weiteres die letzten 2 Tropfen, sowie einen der beiden vorletzten Tropfen ab. Man kann auf diese Weise höchstens einen Fehler von $^1/_{20}$ CC., das ist gleichbedeutend mit $^1/_{20}$ Milligr. Silber, machen. Eine größere Genauigkeit zu verlangen, ist übertrieben; um diese aber zu erreichen, bedarf es blos eines geringen Zeitaufwandes.

Im Allgemeinen ist man weit davon entfernt, eine solche Genauigkeit anzustreben; auch will ich mich hier nicht darauf einlassen, wie weit man in dieser Beziehung gehen kann und muß, sondern nur erwähnen, daß man im Allgemeinen nicht auf große Genauigkeit bedacht ist. Pelouze, welcher Vorsitzender der französischen Münzcommission ist, theilt in seinem, mit Frémy gemeinschaftlich herausgegebenen Traité de Chimie, 2. édit., T. 3, p. 341, die Methode mit, welche man in der Münze zu Paris anzuwenden pflegt. Es ist dieselbe, welche auch Cahours, gleichfalls Beamter der Münze zu Paris, in seinen Leçons de Chimie erwähnt. Man fällt hiernach zuerst mit 100 CC. der Normalkochsalzlösung, und setzt hierauf mittelst einer kleinen Pipette, welche auf einmal 1 CC. entleert, 1 CC. Zehntelkochsalzlösung hinzu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so setzt man nochmals 1 CC. Zehntellösung hinzu. Erzeugt dieser letzte Zusatz keine Fällung mehr, so berücksichtigt man den letzten CC. nicht und bringt von dem vorletzten nur die Hälfte in Rechnung. Man nimmt alsdann an, man habe 1000,5 Silber, insofern die nach derselben Methode dargestellte Normallösung in 100 CC. genau 1000 Thle. Silber niederschlägt.

Bequem und einfach ist dieses Verfahren allerdings,

allein auf Genauigkeit kann es keinen Anspruch machen. Daß man den letzten CC. nicht in Rechnung bringt, ist ganz recht; allein auf welchen Grund hin nimmt man von dem vorletzten CC. nur die Hälfte? Es ist möglich, daß nur $^1/_{10}$ desselben noch gewirkt hat, aber ebenso gut kann auch der ganze CC. noch nöthig gewesen sein.

Indessen kann auch hierbei die Uebung Viel thun. Man darf dann nicht die Hälfte des vorletzten CC. nehmen, sondern man muß nach der Intensität des Niederschlages auf $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ oder 1 CC. abschätzen, was keineswegs unmöglich ist. Dann probirt man annähernd auf $^1/_4$ Tausendstel.

Allein ein Schätzen kann ich bei dem Probiren nicht empfehlen.

Chaudet (l. c. p. 99) hat nicht genauer gearbeitet; ebenso wenig Gay-Lussac (l. c. p. 21). Er giebt, nach Zusatz der Normallösung, jedesmal 1 CC. Zehntellösung hinzu, und läßt den letzten CC., welcher keine Fällung mehr bewirkte, unberücksichtigt. Von dem vorletzten rechnet er die Hälfte, ganz genau so, wie man noch jetzt in der Münze zu Paris zu verfahren scheint. Indessen sagt er: »Si l'on veut approcher de plus près du titre de l'alliage, on procédera par démi-millième, dès que l'on sera arrivé au dernier millième ne précipitant plus.« Der Sinn dieser Worte ist nicht recht deutlich; er wird wohl damit haben sagen wollen: „wenn man nach vielfacher eigener Erfahrung glaubt, daß 1 CC. Zehntelkochsalzlösung keinen Niederschlag mehr geben wird, so setze man $^1/_2$ CC. hinzu".

Aus dem, was er weiter sagt (l. c.), geht deutlich hervor, daß er die Wichtigkeit des wechselseitigen Niederschlages

gar nicht gekannt hat. Er fügt die Normallösung hinzu, setzt voraus, daß er nun noch 4 CC. Zehntellösung hinzufügt, und daß der letzte derselben keine Fällung mehr bewirkt habe; dann addirt er noch 2,5 CC. Zehntellösung hinzu. Außerdem giebt er aber auch noch folgendes Verfahren an, wobei die 4 CC. Zehntellösung mit in Rechnung kommen; er fügt nämlich 1,5 CC. Silberlösung hinzu, »qui détruiront 1,5 CC. de sel marin, et on fera éclaircir la liqueur. Si un nouveau $\frac{1}{2}$ millième de nitrate d'argent ne produit pas de précipité, on n'en tiendra pas compte.« In diesem Falle zieht er nun einen Theil des zuletzt zugesetzten Silbers ab, welches einen Niederschlag erzeugt hat. Es beträgt mehr als 1 Milligr., schließt er weiter, aber weniger als $1\frac{1}{2}$ Milligr., daher setzt er $1\frac{1}{4}$.

Der Silbergehalt beträgt daher nach seiner Berechnung: die Anzahl der CC. Normallösung +4 CC. Zehntellösung minus 1,25 Silber =2,75. Die Berechnung nach dem Kochsalz allein ergab ihm 2,5.

Aus dem, was wir in Betreff des wechselseitigen Niederschlages kennen gelernt haben, geht hervor, daß man durch Zurücktitriren mit Silber bei 15° C. 1 Milligr. Silber weniger findet, als wenn man mit Zehntelkochsalzlösung die Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages erreicht. Gay-Lussac findet nur eine Differenz von $\frac{1}{4}$ Milligr., nämlich 2,75—2,5=0,25. Ganz davon abgesehen, daß sein Verfahren, den Silbergehalt auf diese Weise zu bestimmen, daß er mit Kochsalz die Fällungsgrenze überschreitet, und dann $1\frac{1}{2}$ CC. Zehntelkochsalzlösung in Abzug bringt, ein ganz willkürliches ist, so muß es doch auffallend er-

scheinen, daß der geistreiche Mann, der den neutralen Punkt kannte, und seine Normallösung danach bereitete, doch diese Kenntniß nicht nur bei der Silberprobe selbst unbeachtet läßt, sondern überdies noch einen augenscheinlichen Fehler einführt, und ungenauer wird, in der Absicht, eine größere Genauigkeit zu erreichen.

Die zweite Methode gewährt den Vortheil, daß man die Genauigkeit so weit treiben kann, als man will, indem man immer nur kleine Quantitäten Zehntelkochsalzlösung hinzusetzt. Man braucht hier die Beschaffenheit des Niederschlages nicht zu beachten, und sieht nur zu, ob überhaupt noch ein Niederschlag erscheint oder nicht.

Dritte Methode. Nach dieser Methode sucht man, nach der Fällung mit Normallösung, mittelst Zehntellösung einen gewissen Punkt in der Fällung zu treffen, wo, wie man aus Erfahrung weiß, der neutrale Punkt liegen kann. Man geht daher mit dem Zusatze der Zehntellösung nicht bis an die Fällungsgrenze. — Glaubt man diesen Punkt, nach Zusatz von 100 CC. Normal- und 2,5 CC. Zehntellösung, erreicht zu haben, so wird die Flasche geschüttelt, bis die Flüssigkeit möglichst hell geworden ist. Nachdem sich das Chlorsilber abgesetzt hat, gießt man die klare Flüssigkeit in ein Probeglas und giebt davon die Hälfte in ein anderes Probeglas. Wenn man beide Hälften nicht mit einander vermischt, so ist es nicht rathsam, aus der Flasche zuerst die Hälfte in ein Becherglas und darauf die zweite Hälfte in ein anderes Glas zu gießen, da der zuletzt ausgegossene Theil nicht so klar ist, als der erste.

Hierauf versetzt man das eine Probeglas mit 5 Tropfen

Zehntelkochsalzlösung, das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung. Die Probe ist beendigt, wenn nunmehr in beiden Fällen ein gleich starker Niederschlag entsteht, und beide Niederschläge auch nach dem Schütteln ein gleiches Volumen behalten.

Tritt jedoch der Fall ein, daß in der einen Hälfte durch 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung ein stärkerer Niederschlag entsteht, so hat man für die ganze Probe zu wenig Kochsalz zugesetzt. In diesem Falle kann und muß man nur aus Erfahrung schließen, wieviel dieses betragen mag. Nehmen wir an, die zugesetzte Kochsalzmenge sei um 5 Tropfen zu klein, das ist gleich $\frac{1}{4}$ CC., so gießt man den Inhalt der beiden Probegläser wieder in die Probirflasche, setzt 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung hinzu und schüttelt um. — Nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, gießt man die klare Flüssigkeit wieder in die beiden Probegläser und versetzt das eine wiederum mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung. Wenn nun der durch die Silberlösung bewirkte Niederschlag stärker ist, so waren 5 Tropfen Kochsalzlösung zu viel. Man bringt alsdann Alles wieder in die Probirflasche zurück, setzt z. B. 2 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzu, schüttelt um, läßt den Niederschlag sich absetzen, und gießt die klare Flüssigkeit wieder in die beiden Probirgläser. Hierauf versetzt man das eine wieder mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung. Sind nun die beiden Niederschläge, auch nachdem man die Flüssigkeit etwas in Bewegung versetzt hat, gleich stark, so ist die Probe beendigt.

Wieviel Kochsalz wurde nun bis dahin verbraucht? Sämmtliche Zusätze von je 5 Tropfen Kochsalzlösung bleiben, da sie jedesmal durch 5 Tropfen Silberlösung neutralisirt wurden, unberücksichtigt. Man hat demnach beim ersten Male 100 CC. Normal- und 2,5 CC. Zehntelkochsalzlösung verbraucht, hierauf 5 Tropfen =0,25 CC. Zehntelkochsalzlösung, dagegen aber auch 2 Tropfen =0,1 CC. Zehntelsilberlösung zugesetzt. Dies macht zusammen 1002,65 oder 1000+2,5+0,25—0,1. — Wenn nun 1000 CC. Zehntelkochsalzlösung 1000 Milligr. Silber vorstellen (die Normallösung muß jetzt nach dieser Methode bereitet sein), so haben wir in diesem Falle 1002,65 Milligr. Silber.

Ich habe bereits S. 103 gesagt, daß die Methode eine solche Genauigkeit gewährt, daß man hiernach mit Leichtigkeit ½ Tropfen Kochsalz- oder Silberlösung, welcher zu viel zugesetzt ist, unterscheiden kann. — Wenn man eine klare Flüssigkeit hat, so ist sie jedenfalls die empfindlichste von allen, und dabei ganz und gar von der Temperatur der Probirflasche unabhängig.

Diese dritte Methode leidet insofern an einem großen Uebelstande, als man im Verlaufe der ganzen Probe nirgends mehr mit der trüben Beschaffenheit der Flüssigkeit zu kämpfen hat, als grade auf dem neutralen Punkte. Hierzu kommt ferner noch, daß das Chlorsilber, welches nach dem Abgießen der Flüssigkeit eine Zeit lang fast aller Flüssigkeit beraubt bleibt, nun nicht mehr im Stande ist, aufs Neue einen fein vertheilten Niederschlag aufzunehmen. Wenn man so glücklich ist, den neutralen Punkt schnell zu treffen, so ist die dritte Methode die empfindlichste; sobald man

dagegen lange suchen muß, so gestattet die trübe Beschaffenheit der Flüssigkeit nur äußerst schwierig, irgend Etwas mit Schärfe zu unterscheiden.

Dieses Verfahren gewährt ferner noch den Vortheil, daß man bei einiger Uebung sehr wohl zu unterscheiden im Stande ist, wieviel Kochsalz= oder Silberlösung man ziemlich genau noch zur Erreichung des neutralen Punktes bedarf, nachdem man jede Hälfte der Flüssigkeit mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, resp. 5 Tropfen Zehntelsilberlösung versetzt hat, und die Niederschläge noch von verschiedener Stärke ausfallen. Bei der ersten und zweiten Methode erlangt man die Uebung nicht so leicht und schnell, bei der Entstehung eines Niederschlages zu bestimmen, wieviel Kochsalzlösung muthmaßlich noch fehlt.

Bei Anwendung der ersten, zweiten oder dritten Methode muß man stets festhalten, daß die Normallösung nach derselben Methode dargestellt sein muß, welche man befolgen will.

Wem das Probiren des Silbers als Beruf obliegt, und wen dabei Liebe zur Wahrheit beseelt, der wird gewissenhaft diese drei Methoden prüfen, und sich an diejenige halten, welche ihm die besten Resultate liefert, und die er für die vorzüglichste erkennt. — Mich befriedigt die zweite Methode am meisten, wenn man mit Tropfen bis zu Ende titrirt, und immer nur wenige auf einmal zusetzt.

Fünftes Kapitel.

Die Genauigkeit.

In der ganzen vorausgehenden Darlegung ist nur die Rede gewesen von der Fertigkeit in der Ausführung, unbeschadet der Genauigkeit einerseits, und von der Genauigkeit im Arbeiten, unbeschadet des raschen Verlaufes der Probe andererseits.

Es kommt jedoch auch noch die Frage in Betracht, wie man nach dem anempfohlenen Verfahren noch rascher zum Ziele gelangt, wenn es sich nicht um die Erzielung der äußersten Genauigkeit handelt. Um diese Frage indessen beantworten zu können, muß man erst darüber mit sich im Klaren sein, wie weit man überhaupt die Genauigkeit treiben will.

Ist man mit einer Genauigkeit von Tausendsteln zufrieden, so bedient man sich einfach einer Bürette mit Normallösung, ohne sich um etwas Weiteres zu kümmern. Die Bürette braucht nur in Zehntel-CC. getheilt zu sein.

Will man auf $1/2$ Tausendstel genau probiren, so kann man eine Bürette nicht mehr gut gebrauchen. Man hat in diesem Falle eine Pipette nöthig, kann aber dabei die Zehntelkochsalzlösung entbehren, insofern man sich des Tropfapparates bedienen will. Wenn man denselben mit Normallösung füllt, welche soweit mit Wasser verdünnt ist, daß 20 Tropfen in 1 CC. enthalten sind und jeder Tropfen demnach den Werth von $1/4$ Milligr. besitzt, so läßt sich derselbe mit Vortheil hierbei anwenden. — Diese Art zu probiren führt sehr rasch zum Ziele.

Und wie groß ist nun die hierdurch möglicherweise erreichbare Genauigkeit?

Unter der Voraussetzung, daß die Substanzen rein sind, und man mit den Instrumenten gut experimentirt, hängt das Maximum der Genauigkeit von drei Umständen ab:

Von der Empfindlichkeit der Waage;
von den Fehlern, welche bei dem Entleeren der Pipette gemacht werden;
von der Genauigkeit, womit man den letzten Niederschlag zu erkennen im Stande ist.

Eine Waage, welche empfindlicher ist, als für $1/_{20,000}$, ist gegenwärtig nur ausnahmsweise zu erhalten *).

Eine vorzügliche Pipette giebt, wenn sie mit allen Vorsichtsmaaßregeln behandelt wird, eine Ungenauigkeit von $1/_{25,000}$ ihres Inhaltes (S. 238).

Endlich läßt sich unter diesen Umständen kein geringerer Niederschlag mehr erkennen, als bis zu $1/_{50,000}$ von 1 Grm. Silber.

Die äußersten Grenzen der Genauigkeit bewegen sich demnach um $1/_{20,000}$.

Ein Zwanzigtausendstel also bei einer so geringen Menge des zur Probe verwendeten Materials!

Wenn ich in dieser Abhandlung die strengen Anforderungen der Wissenschaft durchgeführt und nach bestem Wissen und Gewissen meine Bemerkungen gemacht habe, wo es mir nöthig schien, und wenn ich selbst den Stifter der Silberprobirmethode auf nassem Wege da nicht geschont habe, wo er, nach meiner Ansicht, die Sache nicht richtig aufgefaßt hatte, so wiederhole ich es doch noch einmal:

„Noch steht diese Methode als ein Denkmal da, welches Gay-Lussac seinem eigenen praktischen Talente selbst errichtet hat."

---

*) Der Geschicklichkeit des Herrn Mechanikus Olland zu Utrecht verdanke ich eine Waage, welche bei geschicktem Gebrauche, und einer Belastung jeder Schale von 1 Grm., für mehr als $1/_{20,000}$ Grm. empfindlich ist.

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.

[illegible] Gewichtsfehler der Wage;

[illegible], welche bei dem Gebrauch der [illegible] entstehen;

[illegible], wenn auch [illegible] letzten [illegible] im Stande ist.

[illegible] ist, als für [illegible] zu erhalten*).

[illegible], wenn ich mit aller [illegible], eine Ungenauigkeit von [illegible] (S. 238).

[illegible] Rückständen [illegible], als bis zu [illegible] von 1 Gran [illegible].

Die äußersten Grenzen der Genauigkeit bewegen sich demnach um [illegible].

Ein Zwanzigtausendtheil also bei einer so geringen Menge und zur Probe verwendeten Materials!

Wenn ich in dieser Abhandlung die strengen Anforderungen der Wissenschaft durchgeführt und nach deren [illegible] meine Bemerkungen gemacht habe, wo es mir nöthig schien, und wenn ich selbst den [illegible] auf nassem Wege da nicht [illegible] habe, wo es, nach meiner Ansicht, die Sache nicht [illegible], so [illegible] ich es doch noch einmal:

„[illegible] Methode als ein Denkmal [illegible], welches [illegible] seinem eigenen [illegible] Talente selbst errichtet hat."

*) Das [illegible] des Herrn [illegible] [illegible] ist eine Menge, welche [illegible], und [illegible] Schale von 3 Grm., [illegible] als [illegible] ist.

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.

Mulder, Gerrit J.,

Die Silber-Probirmethode Chemisch untersucht

Leipzig 1859